Дж. Займан

ПРИНЦИПЫ ТЕОРИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Книга содержит ясное и доступное изложение основных идей и результатов современной теории твердого тела. Она представляет собой учебный курс теории твердого тела, основанный на лекциях автора, прочитанных в Англии студентам Кембриджского университета.

Настоящее, 2-е издание существенно переработано и расширено, так что книга отражает современное состояние физики твердого тела. Включены новые параграфы, посвященные методу псевдопотенциала, поверхностным электронным состояниям в металлах, колебаниям неидеальных решеток, магнитооптическим явлениям, влиянию магнитных примесей в металлах, сверхпроводникам II рода.

Книга представляет интерес для студентов физических, физико-технических, металловедческих и других специальностей, изучающих курс теории твердого тела, а также для преподавателей, молодых ученых и инженеров, приступающих к работе в данной области.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5
Предисловие автора ко второму изданию 9
Предисловие автора к первому изданию 10
Глава 1. Периодические структуры 15
§ 1. Трансляционная симметрия 15
§ 2. Периодические функции 20
§ 3. Свойства обратной решетки 23
§ 4. Теорема Блоха 30
§ 5. Приведение к зоне Бриллюэна 34
§ 6. Граничные условия. Подсчет состояний 38
Глава 2. Колебания решетки 43
§ 1. Динамика решетки 43
§ 2. Свойства колебаний решетки 47
§ 3. Решеточные суммы 54
§ 4. Удельная теплоемкость решетки 59
§ 5. Спектральная плотность колебаний решетки 65
§ 6. Дифракция на идеальном кристалле 68
§ 7. Дифракция на кристалле с колеблющейся решеткой 72
§ 8. Фононы 76
§ 9. Фактор Дебая — Уоллера 79
§ 10. Ангармонизм и тепловое расширение 83
§ 11. Фонон-фононное взаимодействие 85
§ 12. Колебания неидеальной решетки 88
Глава 3. Электронные состояния 95
§ 1. Свободные электроны 95
§ 2. Дифракция валентных электронов 97
§ 3. Модель почти свободных электронов 102
§ 4. Метод сильной связи 109
§ 5. Метод ячеек 115
§ 6. Ортогонализованные плоские волны 118
§ 7. Присоединенные плоские волны 123
§ 8. Метод функций Грина 126
§ 9. Модельные псевдопотенциалы 129
§ 10. Резонансные зоны 134
§ 11. Симметрия кристаллов и спин-орбитальное взаимодействие 137
Глава 4. Статические свойства твердых тел 141
§ 1. Типы твердых тел. Зонная картина 141

§ 2. Типы твердых тел. Картина связей 146
§ 3. Энергия связи 151
§ 4. Модель жестких зон и плотность состоянии 156
§ 5. Статистика Ферми для электронов 159
§ 6. Статистика носителей заряда в полупроводнике 163
§ 7. Электронная теплоемкость 168
Глава 5. Взаимодействие между электронами 170
§ 1. Формулировка с помощью теории возмущений 170
§ 2. Экранирование статического поля 173
§ 3. Экранированные атомы примеси и нейтральные псевдоатомы 175
§ 4. Сингулярность экранирования. Эффект Кона 179
§ 5. Правило сумм Фриделя 182
§ 6. Диэлектрическая проницаемость полупроводника 187
§ 7. Плазменные колебания 189
§ 8. Квазичастицы и энергия сцепления 192
§ 9. Переход Мотта 195
Глава 6. Динамика электронов 198
§ 1. Общие принципы 198
§ 2. Функции Ванье 199
§ 3. Уравнения движения в представлении Ванье 202
§ 4. Эквивалентный гамильтониан. Примесные уровни 204
§ 5. Квазиклассическая динамика 208
§ 6. Тензор массы. Электроны и дырки 210
§ 7. Экситоны 215
§ 8. Пробой Зинера. Туннелирование 218
§ 9. Электроны на поверхности 225
§ 10. Рассеяние электронов 229
примесями
§ 11. Адиабатический принцип 230
§ 12. Перенормировка скорости звука 233
§ 13. Взаимодействие электронов с фотонами 235
§ 14. Потенциалы деформации 239
Глава 7. Кинетические свойства 242
§ 1. Кинетическое уравнение 242
§ 2. Электропроводность 246
§ 3. Вычисление времени релаксации 250
§ 4. Примесное рассеяние 252
§ 5. Решеточное сопротивление 253
§ 6. Подвижность носителей 260
§ 7. Кинетические коэффициенты 262
§ 8. Теплопроводность 264
§ 9. Термоэлектрические эффекты 268
§ 10. Теплопроводность решетки 272
§ 11. Увлечение фононов 277
§ 12. Эффект Холла 280
§ 13. Двухзонная модель. Магнетосопротивление 283
Глава. 8. Оптические свойства 288
§ 1. Макроскопическая теория 288
§ 2. Дисперсия и поглощение 293
§ 3. Оптические колебания в ионных кристаллах 299
§ 4. Фотон-фононные переходы 303
§ 5. Междузонные переходы 306
§ 6. Взаимодействие с электронами проводимости 313
§ 7. Аномальный скин-эффект 317
§ 8. Затухание ультразвука 322
Глава 9. Поверхность Ферми 327
§ 1. Сильные магнитные поля 327
§ 2. Диамагнитный и циклотронный резонансы 329
§ 3. Магнетосопротивление в сильных полях 336
§ 4. Открытые орбиты 341
§ 5. Магнитоакустические осцилляции 345

§ 6. Квантование орбит 348
§ 7. Эффект де Гааза — ван Альфена 354
§ 8. Магнитооптическое поглощение 360
§ 9. Магнитный пробой 362
Глава 10. Магнетизм 365
§ 1. Орбитальная магнитная восприимчивость 365
§ 2. Спиновый парамагнетизм 368
§ 3. Закон Кюри — Вейсса и ферромагнетизм 370
§ 4. Обменное взаимодействие 372
§ 5. Ферромагнетизм зонных электронов 375
§ 6. Магнитные примеси 377
§ 7. Антиферромагнетизм 385
§ 8. Модель Изинга 391
§ 9. Комбинаторный метод 393
§ 10. Точные решения задачи Изинга 400
§ 11. Спиновые волны 404
§ 12. Основное состояние антиферромагнетика 410
Глава 11. Сверхпроводимость 418
§ 1. Притяжение между электронами 418
§ 2. Куперовские пары 421
§ 3. Основное состояние сверхпроводника 426
§ 4. Квазичастицы и энергетическая щель 429
§ 5. Температурная зависимость энергетической щели 432
§ 6. Незатухающие токи 434
§ 7. Уравнение Лондонов 436
§ 8. Длина когерентности 439
§ 9. Недиагональный дальний порядок 443
§ 10. Сверхпроводящие контакты 446
§ 11. Сверхпроводники II рода 450
Литература 455
Предметный указатель 465

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автофазировка 323, 326
Амплитуда рассеяния 130, 237, 421
Ангармонизм 83—85
Аннигиляция позитронов 193, 327
Антиферромагнетизм 385—391, 410—417
Антиферромагнон 413
Вакансия 207
Взаимодействие ближайших соседей 47, 392, 412
— d — d-обменное 186
— контактное 369
— между электронами 170—197
— обменное 372—375
— s — d-обменное 229, 253
— спин-орбитальное 137—140
— фонон-фононное 85—88
— Фрелиха 421, 436
— электронов с фононами 232, 235—239
Возбуждение одночастичное 189
— в спиновой системе 408, 413
— геликонное 332
— элементарное 193, 429—431, 441
Волны альфвеновские 332
— мимолетные поверхностные 228
— Рэлея и Лява 93
— спиновой плотности 390
— спиновые 30, 182, 391, 404—410
Восприимчивость магнитная 354, 368—371, 390, 416
— — орбитальная 365—367
— обобщенная 291 Время релаксации 246
— — анизотропное 251
— — для теплопроводности 260 V-центр 215 Вязкость 322
Гало заряда 185
Гамильтониан Андерсона 377
— модельный 134

— спиновый 373
— эквивалентный 204—208, 211, 229
Гашение первичное 72
Гелий твердый 88
Гибридизация зон 134, 378, 382
Гипотеза Вигнера 196
Гистерезис 365
Глубина проникновения 438, 452
Группа абелева 34
— железа 145
— точечная 137
— трансляций 34
d-зона 112, 126
Диамагнетизм 365
— Ландау 367
Динамика электронов квазиклассическая 208—210, 353, 362
Диод туннельный 223
Дисперсия 293—299
— аномальная 296
Дифракция нейтронов 54, 69, 71, 235-259, 410, 417
— неупругая 76, 78, 303
— рентгеновских лучей 54, 69, 70, 239
— электронов 69
— — валентных 97—102
— — малой энергии 72, 228, 313
Длина когерентности 439—442, 452
— свободного пробега 248, 254, 273, 275, 319, 322, 324
— — — векторная 251, 265
— экранирования 180, 196
Долина 211, 261, 286
Домены 365, 388
Закон Блоха — Грюнайзена 257
— Видемана — Франца 265, 267
— Дебая 62, 257
— Дюлонга и Пти 62, 168
— Кюри 371
— Кюри — Вейсса 370
— Ома 244, 262
Затухание ультразвука 322—326, 345—348
Зона Бриллюэна 27
— валентная 139, 142, 147, 163
— запрещенная 141
— примесная 207, 269
— проводимости 142, 163
Зоны резонансные 134—136, 146
— энергетические 100, 143
Излучение черенковское 325
Изолятор 141, 195
Импеданс поверхностный 320, 347
Инвариантность трансляционная 31, 46
Индексы Миллера 25
Инжекция неосновных носителей 225
Интеграл обменный 372, 392, 404
— перекрытия 111, 207
Испускание мягкого рентгеновского излучения 310
— оптическое 189
Катализ поверхностный 227
Квазиимпульс 77, 86, 199, 274, 278
Квазичастицы 192—194, 429—431
Квантование магнитного потока 445, 450, 455
Колебания плазменные 189—192
— — поверхностные 296
— решетки 30, 43—94
— — акустические 50, 234
— — локализованные 92, 306
— — неидеальной 88—94
— — нулевые 82
— — оптические 50, 299—302
Колебания решетки поверхностные 93
— — спектр 238
Конвекция 274
Конденсация Бозе — Эйнштейна 425
Континуум упругий 51, 84
Коэффициент отражения 290
— Пельтье 270, 278
— поглощения 290

Коэффициенты кинетические 262—264
— Клебша — Гордана 128
k — p-метод 140
Край полосы поглощения 308
Кристаллы ионные 150
— квантовые 88
— молекулярные 151, 217
Линейная комбинация атомных функций 112, 200, 207
Магнетосопротивление 281, 283—287, 336
— в сильных полях 336—341
Магнон 78, 408—410, 416
Масса эффективная 165, 206, 212, 250, 261, 286, 317, 328, 369, 408
— — отрицательная 212
Матрица динамическая 89
— плотности 245 Металл 141
— жидкий 178, 238, 259, 283
— компенсированный 341
Металлы благородные 142, 146, 345
— переходные 146, 185, 255
— щелочные 142, 238
Метод Бете — Пайерлса 397
— Боголюбова 426
— Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна 220
— Вигнера — Зейтца 116, 154, 170, 194
— кинетический 249, 266, 272, 281
— комбинаторный 393—399
— Корринги, Кона, Ростокера 126—129, 132, 135
— линейных комбинаций атомных орбит 113, 134
— парциальных волн 130, 183, 237, 253
— присоединенных плоских волн 123—126, 133, 135
— сильной связи 109—115, 156, 207, 227
— функций Грина 89, 126—129
— Харрисона 107
— Хартри 88, 170
— Хейне — Абаренкова — Шоу 133
— Эвальда 55, 130
— эффективной массы 206
— ячеек 115—118
Модель Гейзенберга 375, 382
— двухжидкостная Гортера — Казимира 443
— двухзонная 283—287
— жестких зон 156—159
— Изинга 391—393, 400—404
— коллективизированных электронов 375
— локального поля Онзагера 299
— оболочечная 59
— одноэлектронная 95, 170
— почти свободных электронов 102—109
— точечного иона 208
— ферми-жидкости Ландау 194
— ферромагнетизма Вонсовского — Зинера 382
— Эвьена 55
— Эйнштейна 43, 63
Нейтроны тепловые 78
Обмен 95, 153
— косвенный 389
Обращение времени 139, 436
Орбиты электронные 325
— — квантование 348—354, 362
— — открытые 341—345
— — протяженные 344
— — экстремальные 335, 348
Ортогонализованные плоские волны 118—123
Осцилляции магнитоакустические 345—348
— магнитной восприимчивости 354
— плотности заряда 185
— спиновой поляризации 381
— электропроводности 360
Отклик линейный 245, 249, 291

Отношение Лоренца 268
Отражение брэгговское 70, 78, 98, 211, 363
— полное 296
Парамагнетизм Ван-флека 360
— Паули 369, 376
— спиновый 368—370
Параметр обмена 230
— порядка Гинзбурга — Ландау 443
— экранирования 175, 180, 238
Пары куперовские 421—426, 429, 433, 442
Переход Мотта 195—197, 207
— порядок — беспорядок 393
Переходы междузонные 205, 218, 306— 313, 362
— непрямые 225, 308
— фотон-фононные 303—306
Плазмон 191, 302
Плотность состояний 154, 156—159, 166, 250
— — хвост 225
— спектральная колебаний решетки 60, 65—68
— спиновая 79
Поверхность постоянной энергии 108, 211
— Ферми 96, 157, 181, 193, 211, 327—364
— — анизотропная 320
— — жесткая 248
— — многосвязная 321, 342
Поглощение магнетооптическое 360
— многофононное 304
— оптическое 189, 293—299, 303
Подвижность 250, 253, 260—262
— холловская 283
Показатель преломления комплексный 192, 289, 313
Поле акустоэлектрическое 325
— Вейсса 371, 372, 396
Полуметаллы 143, 214
Полупроводник 141, 262
— компенсированный 167, 216, 262
— легированный 166
— многодолинный 261
— n-типа 166
— p-типа 167, 215
— собственный 166
— статистика носителей заряда 164—168
Поляризация спиновая 186
Поляризуемость атомная 294
Поляритон 59, 301, 309
Полярон 302
— малого радиуса 215, 302
Поправка Лоренца 298
Порядок ближний 399
— дальний 399, 402
— — недиагональный 443—446
Постоянная Грюнайзена 85, 273
— Маделунга 55, 58, 152
— Холла 281
Потенциал деформации 239—241, 254, 261, 325
— модельный 131, 132
— экранированный кулоновский 176
Правило Линде 252
— Колера 287
— сумм для сил осцилляторов 188
— — Томаса — Райхе — Куна 295
— — Фриделя 182—186, 229, 253
— Хунда 186, 374
— Юм-Розери 157
Преобразование каноническое 413, 427
Приближение борновское 69, 130, 184, 229, 236
— Брэгга — Вильямса 396, 399, 401
— квазихимическое Гуггенгейма 396
— Томаса — Ферми 174
— хаотических фаз 192
Примесь акцепторная 167
— донорная 167
— изотопная 90, 91
— магнитная 377—385, 436

— экранирование 175—179
Принцип адиабатический 230—233
— микроскопической обратимости 243
— Паули 169, 186, 422
— Франка — Кондона 309
Присоединенные плоские волны 123—126
Проблема многих тел 88, 170
Пробой за счет ударной ионизации 223
— Зинера 205, 218—225, 362
— магнитный 362—364
Проводимость дырочная 213
— прыжковая 262, 283
Прозрачность ультрафиолетовая 192, 295, 316
Проницаемость диэлектрическая 173, 177, 288, 295, 297
— — полупроводника 187—189, 196, 206,
208, 217, 229, 233
Процессы вертикальные 267
— горизонтальные 267
— многофононные 79, 87, 304
— нормальные 75, 79, 256, 274, 279
— переброса 75, 78, 239, 258, 274, 279
Псевдоатомы нейтральные 175—179, 235, 237
Псевдоволновая функция 121, 123
Псевдопотенциал 104, 121, 122
— модельный 129—134, 177
— остовный вклад 238, 259
— экранированный 177, 178, 234
Пьезоэлектрик 325
Работа выхода 225
Радиус боровский 206
— ионный 152
Разность валентностей 252
Распределение Больцмана 162, 166, 175, 370
— Гаусса 57
— Ферми 169, 174
Рассеяние изотопическое 276
— комбинационное 300
— Мандельштама — Бриллюэна 306
— некогерентное 71
— электронов примесями 229, 252
Расширение тепловое 83—85
Резольвента 90
Резонанс 93, 186, 228, 306
— геометрический 346
— диамагнитный 329—336
— магнитный 365, 374
— циклотронный 332, 335
— электронный спиновый 369
— ядерный 369
Решетка Брава 15, 17
— гранецентрированная кубическая 27, 28, 116, 146
— обратная 23—29
— простая кубическая 111
— пространственная 15
— пустая 35, 126
Самозахват дырки 215—218
Сверхпроводимость 418—455
— бесщелевая 436
— двухжидкостная модель 443
Сверхпроводник II рода 450—455
— — — вихревые нити 455
Сверхрешетка магнитная 71
Связь водородная 151
— ионная 151
— ковалентная 59, 147, 235
Сдвиг Найта 185, 369, 381
— фазы 183—186, 229, 253
Сегнетоэлектрик 302, 377
Сечение рассеяния дифференциальное 183, 236
— — изолированным атомом 235, 254
Сжимаемость 254
Сила коэрцитивная 365
— Лоренца 210
— осциллятора 188, 295, 300

Силы Ван-дер-Ваальса 151
— обменные 170
Симметрия кристаллов 15, 137—140
— относительно обращения времени 139
Сингулярности Ван Хова 305, 307, 361—367
Скин-слой 317, 333, 348
Скин-эффект 317—321
— аномальный 319, 327
Скорость групповая 65, 198, 234
— дрейфовая 249
— звука 61, 233—235, 254, 273, 323, 421
Соединения интерметаллические 148
Соотношение Лиддена — Сакса — Теллера 301
— Хагена—Рубенса 313, 315
Соотношения дисперсионные 291, 297
— Кельвина 270
— Крамерса — Кронига 292
— Онзагера 245, 270, 287
Сопротивление 252
— минимум 253, 384
— остаточное 253, 384
— решеточное 253—260
Состояние промежуточное 450
— смешанное 454
Состояния виртуальные 135, 136
— делокализованные 179
— локализованные 262
— поверхностные 225—228
— резонансные 135
— электронные 30, 95—140, 201
s — p-гибридизация 135
Спираль Корню 336
Сплавы 157, 185, 186
Сродство электронное 150
Статистика Бозе — Эйнштейна 60, 80 84, 408
— носителей заряда 163—168
— Ферми 159—163
Стенки Блоха 365
Сумма решеточная 54—59
— статистическая 393
Сфера Вигнера — Зейтца 61, 97, 116
— — — радиус 97, 116
— Дебая 61, 64
— Ферми 143, 179, 180, 192
— Эвальда 69, 70, 98
Схема повторяющихся зов 67, 107, 211, 239, 259, 341, 363
— приведенных зон 37, 106, 187, 342
— расширенных зон 38, 101, 106
Температура Дебая 62, 81, 83, 254, 268, 421, 425
— Кюри 372, 376, 393, 403
— локальная 244
— Нееля 387, 393
— перехода к сверхпроводимости 238
— Ферми 175
— Эйнштейна 63
Тензор деформации 239, 261
— массы 210—215 Теорема Блоха 30—34
— Борна — Оппенгеймера 230
— Коши 292
— Лиувилля 242
Теория Бардина — Купера — Шриффера 418, 434
— возмущений 98, 171, 366, 422, 424
— Гинзбурга — Ландау 451
— групп 17, 34, 373
— Пруде 315
Теплоемкость магнонов 409
— решетки 59—64, 277
— — удельная 403
— электронная 168, 271
Теплопроводность 264—268, 272—277
Термо-э. д. с. 269, 278
— гигантская 271, 385
t-матрица 130
Точки критические 66, 67, 159

Туннелирование 218—225, 363, 446
Тэта-функции преобразование 56
Увлечение фононов 277—279
Уравнение кинетическое (Больцмана) 242—246, 262, 314, 318—329
— — в магнитном поле 280, 329, 336
— Лондонов 436, 444, 452
— Пуассона 172
Уравнения Максвелла 288—290, 318, 437
Уровень акцепторный 215, 230
— атомный 113
— донорный 215, 230
— примесный 189, 204—208, 211, 215
— Ферми 96, 155, 158—163, 186, 193
Уровни Ландау 354
Усиление звука электронами 325
Условие причинности 292
— ферромагнетизма 376, 390
Условия граничные Борна — Кармана 38—42
Фаза парциальной волны 130—132, 135
Фактор атомный 73
— Дебая — Уоллера 79—85, 236
— структурный 73, 177, 236, 254, 258
Ферромагнетизм 388
Ферромагнетизм 370—377
Флуктуации тока 245
Формализм Горькова 445, 448, 452
Формула Бора для фазового интеграла 353
— Борна 301
— Грюнайзена 84
— Дебая — Хюккеля 175, 189
— Клаузиуса — Мосотти 299
— Кубо 245, 247, 283, 318, 333
— Линдемана 83, 255
— Линдхарда 173
— Онзагера 403, 417
— Пиппарда 441, 442, 452
— Рэлея 276
Формула суммирования Пуассона 354
— Чэмберса 318, 442
— Шокли 337
— Эйнштейна 311
Формфактор псевдоатома 238, 241
Фотопроводимость 311
Фотоэффект 311
Функции атомные 110, 195, 199
— Блоха 95, 114, 200, 217
— — количественный расчет 113
— Ванье 195, 199—204
Функция Гамильтона 209
— Грина 90, 127
— корреляции 79
— — временной 245
— огибающая 204
— псевдоволновая 121
— распределения радиальная 79, 236, 260
F-центр 207, 208, 310
Цепочка линейная 47—51, 401
Частота дебаевская 61
— плазменная 188—191, 313
— — ионов 233, 300
— циклотронная 328
— эйнштейновская 43, 92
Число координационное 148, 394, 397, 401, 403, 404
— Лоренца 268
Ширина линии 298, 307
Щель оптическая 188
— энергетическая 100, 103, 141, 166, 187, 308, 429, 434
Экранирование 173—175, 192, 194, 238
— атомов примеси 175—179, 196
— сингулярность 179—181
Экситоны 215, 309
Электроны блуждающие 377, 409, 410
— валентные 95, 122
— горячие 262
— проводимости 95, 191

Электроны
— эффективные 319, 334, 347
Электропроводность 240—250, 288
Эмиссия g-квантов 193
— электронов 228
Энергия ионизации примесного уровня 206
— корреляционная 95, 133, 153, 194, 197, 377
— нулевых колебаний 60, 82, 197, 255, 415
— связи 151—156, 232, 234
— Ферми 96, 154, 155
Эффект де Гааза — ван Альфена 354, 364—367
— Джозефсона 448, 450
— Зеебека 269
— изотопический 425
— Келдыша — Франца 224
— Кона 179—182, 234, 327
— Кондо 253, 385
— маятниковый 72
— Мейсснера 438, 450
— Мессбауэра 82
— Нернста 286
— остаточных лучей 301, 304
— Пельтье 269, 270
— размерный 276
Эффект размерный радиочастотный Гантмахера 347
— Томсона 270
— Фарадея 321
— Холла 280—285, 338
— Шубникова — де Гааза 360
Эффекты границ зоны 158
Эффекты термоэлектрические 268—272
Явления кооперативные 393, 403
Ячейка Вигнера — Зейтца 16—20, 116, 154
— — — объем 26
— элементарная 16, 18

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

В век резононов и мощных ускорителей теория твердого тела на первый взгляд может показаться чем-то вроде грамматики древнегреческого языка — предметом, вполне изученным, в своей законченности весьма изящным и полностью застывшим. Однако в действительности это совсем не так. Наоборот, в наше время она развивается едва ли не быстрее, чем в свой «героический» период — конец 20-х и начало 30-х годов нашего века. Причин тому — несколько.

Во-первых, физика твердого тела есть одна из основ современной радиоэлектроники. «Заказы» техники вынуждают физиков переходить к изучению все более и более сложных систем в самых разнообразных условиях, с учетом все большего и большего числа конкретных особенностей, различных взаимодействий и т. д.

Во-вторых, переход к изучению не слишком идеализированных систем диктуется и внутренними потребностями, логикой развития самой науки — не только физики твердого тела, но и физики вообще. Действительно, без преувеличения можно сказать, что «главное слово» в современной физике есть «*взаимодействие*». Именно взаимодействие полей и частиц друг с другом ответственно за все интересные явления в физике элементарных частиц (включая и их спонтанный распад); именно взаимодействие между электронами обусловливает ряд интересных и важных эффектов в твердых телах (об этом читатель узнает и из настоящей книги); вместе с тем последовательный учет различных взаимодействий представляет наибольшие трудности для теоретика. Теория твердого тела, помимо всего прочего, дает нам идеальную возможность для изучения эффектов, обусловленных взаимодействием, и для «опробования» соответствующих математических методов. Дело в том, что в физике элементарных частиц, помимо

чисто математических осложнений, есть, по-видимому, и принципиальные трудности, связанные с неясностями в самой постановке задачи. В теории твердого тела таких трудностей нет — квантовая механика находится там в пределах своей применимости, и постановка задачи в общей ее форме сомнений не вызывает.

Наконец, в-третьих, на базе теории твердого тела сейчас начинает развиваться общая теория конденсированных неупорядоченных систем, в число которых входят обыкновенные жидкости и аморфные тела, а также, по-видимому, и некоторые биологические объекты.

К сожалению, учебники по теории твердого тела, как это часто бывает, с трудом поспевают за развитием самой науки. В большинстве книг, изданных в последнее время, упор делается все же на старые «классические» проблемы, о новых же говорится лишь более или менее вскользь и с явственно ощутимым «придыханием». Предлагаемая вниманию читателей книга Дж. Займана представляет собой в этом смысле счастливое исключение. В ней, по-видимому, выдержано разумное соотношение между старыми и новыми задачами, причем в идейном отношении изложение, как правило, доведено до физики наших дней. Назовем такие, например, наудачу выбранные из разных глав параграфы, как «Сингулярность экранирования. Эффект Кона» (гл. 5), «Перенормировка скорости звука» (гл. 6), «Магнитный пробой» (гл. 9) и т. д. Исключения из этого правила редки. Пожалуй, в связи с содержанием книги автору можно сделать лишь два упрека: во-первых, некоторый крен в сторону металлов в ущерб физике полупроводников и диэлектриков, во-вторых, полное отсутствие того, что теперь иногда называют теорией твердого тела «на молекулярном уровне» — теории механических свойств реальных кристаллов. Впрочем, уклоны такого типа в книге, написанной одним автором, видимо, неизбежны, будучи, как правило, обусловлены причинами личного характера.

Стиль книги лучше всего характеризуется словами из предисловия автора: «Эта книга полна идей, а не фактов. Она посвящена изложению принципов, а не описанию явлений». Добавим от себя: изложению — на уровне, доступном лицам, знакомым с элементами квантовой механики и с простейшими сведениями из описательной физики кристаллов (примерно на уровне студен-

тов 4-го курса физического факультета). Имя автора книги достаточно хорошо известно, и советский читатель уже мог по достоинству оценить живой и доступный стиль изложения даже весьма трудных вопросов, затронутых в его книге «Электроны и фононы», ИЛ, 1962; педагогическое мастерство не изменяет Займану и в настоящей книге.

Как часто бывает, недостатки книги суть продолжения ее достоинств. Именно, стремясь к простоте и «прозрачности» изложения (и достигая ее!), автор иногда бывает вынужден жертвовать строгостью и, как правило, должен ограничиваться лишь простейшими математическими методами. В большинстве случаев это почти не ощущается, но при рассмотрении наиболее сложных задач (гл. 5!) становится заметным. Впрочем, в книге такого типа это, по-видимому, неизбежно; из предисловия автора с очевидностью следует, что все сделано сознательно. Следует лишь рекомендовать читателю, желающему глубже изучить предмет, обратиться в дальнейшем к более подробным курсам, указанным, в частности, в списке литературы в конце книги. Как отмечается в предисловии автора, он сознательно не делал ссылок на оригинальные работы, отсылая читателя к обзорам и монографиям. Соответственно редактор также не указывал оригинальных работ, за исключением лишь одного-двух случаев, когда это казалось совершенно необходимым. В список литературы добавлены некоторые книги советских авторов, могущие оказаться полезными при более глубоком изучении рассматриваемых в книге вопросов.

1965 г.

Первое издание книги Дж. Займана «Принципы теории твердого тела», вышедшее в свет в русском переводе в 1966 г., быстро исчезло с полок книжных магазинов, включая и букинистические. Вероятно, это — лучшая рецензия, которую книга может получить. И автору и переводчикам она может доставить только удовольствие. Вряд ли, однако, его разделят новые поколения студентов. Естественно возникла мысль о втором издании. Таковое и появилось на английском языке в 1972 г. и ныне предлагается

вниманию советского читателя. Не лишне заметить, что работа автора над вторым изданием отнюдь не свелась только к исправлению допущенных ранее малосущественных опечаток. Книга заметно дополнена за счет более подробного (или совсем нового) изложения ряда задач, относящихся к «горячим точкам» современной физики твердого тела. При этом общий стиль книги совершенно не изменился. Как и первое издание, «эта книга полна идей, а не фактов...», как и первое, издание она написана очень ясно, а местами просто увлекательно, как и в первом издании, недостатки книги суть продолжения ее достоинств. Последних, правда, гораздо больше, чем первых.

Можно надеяться, что книга Дж. Займана будет полезна как лицам, впервые приступающим к изучению теории твердого тела, так и специалистам по физике твердого тела — теоретикам и экспериментаторам, желающим полнее ознакомиться с новыми достижениями в этой области. Отдельные места книги будут полезны также инженерам, сталкивающимся в своей практике с использованием электрических, магнитных и оптических свойств твердого тела.

Перевод выполнен П. Е. Зильберманом (предисловие автора, гл. 1—3, § 1—3 гл. 4), А. Г. Мироновым (§ 4—7 гл. 4, гл. 5—7, § 1—5 гл. 8) и И. П. Звягиным (§ 6—8 гл. 8, гл. 9—11).

В. Бонч-Бруевич

Март 1974 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

В новом издании мы намерены следовать принципам, изложенным в предисловии к первому изданию. Однако за восемь лет современные научные знания, как правило, почти удваиваются, а специалисты по физике твердого тела не бездельничали в течение этого срока. Тем не менее основная часть первоначального текста сохранила актуальность; пришлось добавить лишь несколько новых разделов, охватывающих темы, значение которых в последнее время возросло, или вопросы, в понимании которых произошел существенный сдвиг или сместились акценты. Я пытался также упоминать мимоходом о некоторых явлениях или областях исследования, связанных с фундаментальной теорией, — даже если говорить о них подробнее не было возможности. Таким образом, общие рамки книги были расширены, что позволило, например, сказать несколько слов о магнитных и немагнитных примесях, F-центрах, поверхностях, туннелировании, переходах и сверхпроводимости II рода. При этом общий математический уровень не возрос, несмотря на то, что аппарат современной квантовой теории становится все более общепринятым в данной области.

Я весьма благодарен многим коллегам, особенно Бобу Чамберсу здесь в Бристоле и Федерико Гарсиа-Молинер в Мадриде, за ряд подробных замечаний, которые я попытался учесть в новом тексте. Боб Эванс оказал большую помощь в составлении указателя. И, наконец, чтобы читателю не показалось, что время моего отсутствия в Кембридже было для меня периодом долгой ссылки, хотелось бы просто добавить, что Бристоль — тоже довольно уютное место.

Бристоль, март 1971 г.

Дж. Займан

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Лучше быть мудрым, чем богатым. Лучше стремиться к знаниям, чем к деньгам.

Притчи XVI.16

Границы познания всегда в движении. Сегодняшнее открытие становится завтра составной частью той духовной обстановки, в которой протекает каждодневная исследовательская работа. К концу следующей недели оно попадает во все специальные курсы. Через месяц возникают требования включить его в программу общего студенческого курса. На следующий год, я уверен, оно покажется столь избитым, что будет считаться известным каждому школьнику.

Процесс продвижения границы наших завоеваний, возделывания и освоения новой территории идет последовательными этапами. Публикуются оригинальные статьи — на радость авторам и на суд читателей. Затем публикуются обзорные статьи, дающие нам грубый схематический план — простейший путеводитель по литературному лесу. Далее идут монографии — строгие обозрения, содержащие карту завоеванной местности, устанавливающие вопрос о приоритете и помещающие каждый факт или теорию на свое место.

Наконец, нам нужны учебники. Существует глубокая разница между монографией и учебником. Монография излагает, учебник объясняет. Никогда не предполагалось, что студент сможет уложить в своей голове всю физику или хотя бы какую-то область физики целиком. Ему не нужно запоминать то, что легко найти в монографиях, в обзорных и оригинальных статьях. Но он должен научиться *читать* эти источники, должен изучить язык, на котором они написаны, должен знать основные экспериментальные факты и общие теоретические принципы, на которых основана изучаемая наука.

Цель этой книги — изложить по возможности просто элементы теории идеального кристаллического твердого тела. Эта книга полна *идей*, а не фактов. Она посвящена изложению принципов, а не описанию явлений.

Теория основана на анализе свойств некоей гипотетической модели. В физике, которую можно определить почти как интеллектуальное упражнение с целью подчинить Вселенную математике, наши модели оказываются математическими. Теории, которые рассматриваются в этой книге, — это математические теории; наиболее важные понятия, например понятие «поверхности Ферми», представляют собой абстрактные математические построения, которые нельзя ни объяснить, ни в должной степени уразуметь, не пользуясь формальным аппаратом теории.

Все, что я попытался сделать, — это дать последовательную математическую трактовку простейших моделей, пригодных для демонстрации отдельных принципов. Например, если наиболее интересные свойства сверхпроводников можно понять в рамках модели свободных электронов с короткодействующим притяжением между ними, то эта модель и кладется в основу расчета. На этой стадии лучше выяснить условия, важные для самого существования явления, чем выписать массу громоздких уравнений, основанных хотя и на более реалистических, но значительно более сложных физических соображениях, с единственной целью обнаружить, где должны наблюдаться отклонения от простых формул. Для ознакомления с такими усовершенствованиями элементарных моделей читатель должен обратиться к оригинальным статьям и монографиям.

С другой стороны, коль скоро модель принята, нельзя уклоняться от дальнейших выкладок. На своем опыте я убедился, что не так легко найти в печати прямой вывод многих простых, хорошо известных формул из первых принципов. Оригинальные статьи не всегда идут по кратчайшему пути, авторы обзоров находят необходимые разъяснения весьма громоздкими (или ниже их достоинства), а монографии слишком озабочены полнотой и строгостью изложения. Я старался доводить все расчеты до конца — или по крайней мере делать их вразумительными в принципе, — не прибегая слишком часто к обычному заклинанию утомленного автора: «Можно показать, что...» Попытка охватить столь широкую область имеет то преимущество, что можно привлечь общие принципы, такие, как теорема Блоха и теория зон, унифицировать многие разделы и сэкономить тем самым много умственной энергии.

Что предполагается заранее известным читателю? Он должен быть знаком с элементами физики твердого тела, например с теорией свободных электронов в металлах, — так, как она излагается в студенческих курсах. Я предполагаю известными также элементы квантовой механики, в частности уравнение Шредингера, теорию возмущений и теорию рассеяния, — все это в объеме, который теперь считается принятым для студентов, оканчивающих курс экспериментальной физики. Я пытался поддерживать расчетный аппарат на этом уровне; в случаях, когда вычисления угрожали стать слишком трудными, я останавливался. В книге нет ни матриц плотности, ни петлевых диаграмм, ни точек ветвления, ни таблиц характеров, ни других тонкостей аппарата современной теории. Профессиональным «теоретикам» придется поискать себе пищу где-нибудь в другом месте.

Для облегчения труда тех рецензентов, которые судят о книге по тому, чего в ней нет, позвольте мне сразу признаться, что в книге отсутствует серьезное рассмотрение теории сплавов, дислокаций, F-центров, примесных центров и т. д. Ничего не сказано о магнитных резонансах, связанных с отдельными атомами или с ядрами, и не сделано никаких попыток интерпретировать такие существенно макроскопические явления, как ферромагнитные домены, явления в p — n-переходах или промежуточное состояние сверхпроводников. Ограничение только простыми, идеальными кристаллическими твердыми телами, конечно, искусственно, но оно удобно, ибо придает изложению некоторое единство: в центре внимания — математические следствия периодичности решетки. Сверх того, друзья, жизнь коротка!

Эта книга, посвященная быстро развивающейся области физики, не претендует на какую-либо новизну. Здесь представлены лишь теории, регулярно используемые, и те, кто работает в данной области, считают справедливость их хорошо установленной. Не делается никаких попыток критиковать эти теории, обсуждать возможность их применения для интерпретации тех или иных явлений, формулировать со всей математической строгостью или демонстрировать всю область их приложений. Все усилия направлены на достижение ясности изложения. Читателю предлагается усвоить новые понятия; пусть он воздержится от критики до тех пор, пока не поймет смысла новых идей; если же

после этого окажется, что его скептицизм оправдан, пусть он обратится к огромной литературе, на которой основана данная наука, и постарается найти истину в этом обильном и подчас мутном источнике. Я умышленно не делал прямых ссылок на оригинальные статьи; эти сведения студент сможет найти в монографиях и обзорных статьях, перечисленных в конце книги.

Эта книга была начата как курс лекций для студентов старших курсов Кембриджского университета, специализирующихся по теоретической и экспериментальной физике; она была написана в течение последних двух семестров и закончена в последние несколько недель пребывания автора там, при активном участии сотрудников Кэвендишской лаборатории. Работать в течение девяти лет в этой единственной в своем роде лаборатории — большая привилегия. Я слишком хорошо понимаю, сколь трудно жить в соответствии с тем уникальным образцом, который она установила и продолжает устанавливать в мире физики.

Но Кэвендишская лаборатория — это не просто знаменитая лаборатория; это обитель гуманности и дружбы. Я хотел бы выразить благодарность своим друзьям — особенно Невилю Мотту, Брайану Пиппарду и Волкеру Хейне, которые пригласили меня в Кембридж, радушно приняли, учили, со знанием дела полемизировали со мной, много помогали мне и вообще делали жизнь здесь приятной, интересной и захватывающей. Они слышат музыку сфер; сверх того, они знают, что наука создана для человека, а не человек для науки.

Дж. Займан

Кэвендишская лаборатория, Кембридж

ГЛАВА 1

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Опять! Опять! Опять!
Томас Кэмпбелл

§ 1. Трансляционная симметрия

Теорию физических свойств твердых тел было бы практически невозможно построить, если бы наиболее стабильные структуры для большинства твердых тел не представляли собой регулярных кристаллических решеток. Задачу N тел можно привести к виду, допускающему разумное рассмотрение, благодаря существованию *трансляционной симметрии*. Последнее означает, что *существуют три базисных вектора*, $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, *таких, что рассматриваемая атомная структура остается неизменной при параллельных переносах* (*трансляциях*) *на любой вектор, представляющий собой линейную комбинацию этих трех векторов с целочисленными коэффициентами*.

Практически это есть лишь идеализация. Лабораторный образец по необходимости имеет конечные размеры; мы не можем поэтому переносить рассматриваемую структуру через границы. Однако та область, в которой указанное обстоятельство имеет значение, — это слой атомов вблизи самой границы; в блоке из N атомов в такой слой входит всего около $N^{2/3}$ атомов, например один атом на 10^8 атомов макроскопического образца. Кроме того, большинство кристаллических твердых тел обладает несовершенной структурой — дефекты решетки, примеси и дислокации нарушают регулярность расположения атомов. Эти несовершенства приводят ко многим интересным физическим явлениям. Однако мы будем, как правило, игнорировать их. Мы будем касаться здесь главным образом лишь свойств идеально совершенных твердых тел; явления, связанные с твердым телом как некоторой матрицей, растворителем или просто фоном для небольшого количества грязи или микроскопических трещин и структурных дефектов, — это особая тема.

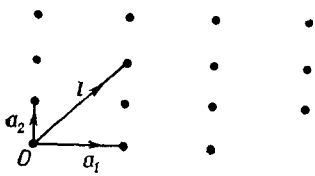
Группу трансляций мы будем представлять с помощью *пространственной решетки*, или *решетки Бравэ*. Начнем с какой-либо точки и построим затем все остальные точки путем трансляций.

Эти точки представляют собой *узлы решетки*, определяемые набором векторов

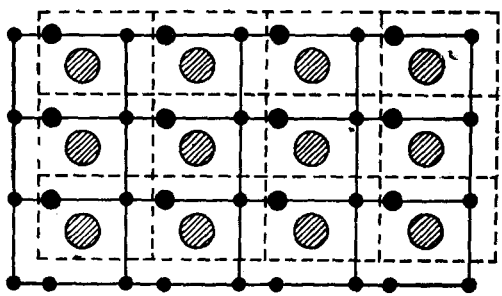
$$\boldsymbol{l} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3, \tag{1.1}$$

где l_1, l_2, l_3 — целые числа (фиг. 1).

Но твердое тело — это физическая структура, а не набор математических точек. Пусть вблизи начала координат O находятся



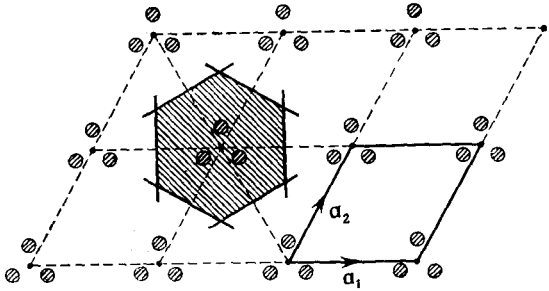
Фиг. 1.



Фиг. 2. Различные возможности выбора элементарной ячейки.

какие-то атомы. Трансляционная инвариантность утверждает, что в точности такие же атомы должны располагаться и вблизи каждого узла решетки (фиг. 2).

Расположение атомов во всем кристалле мы можем, очевидно, определить, задав состав одной *элементарной ячейки*, например



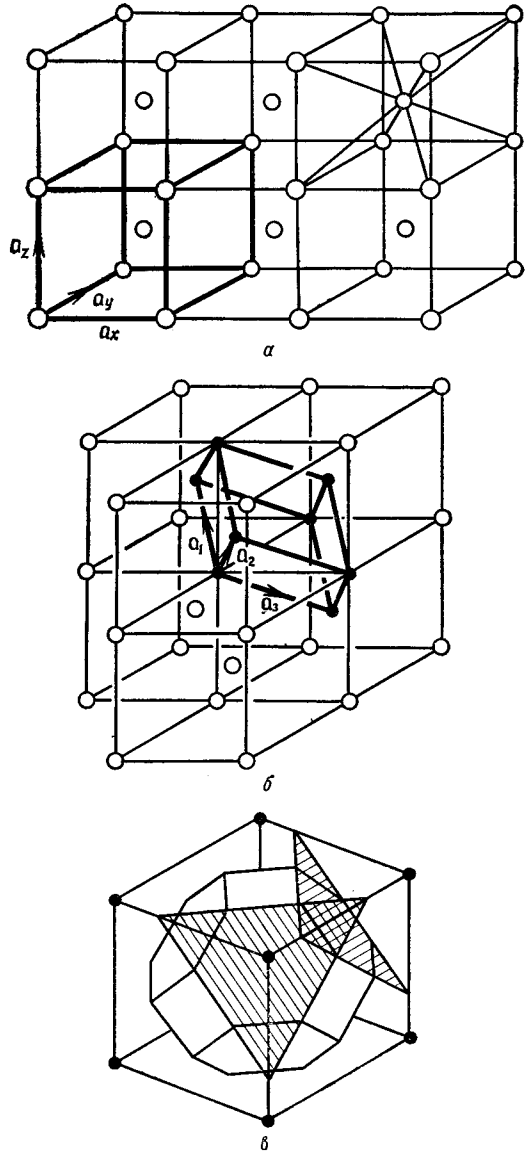
Фиг. 3. Ячейка Вигнера — Зейтца.

параллелепипеда, образованного базисными векторами $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$. Весь кристалл строится путем бесконечного повторения таких объектов, которые складываются подобно кирпичам в стене. Однако фактическое определение элементарной ячейки остается до некоторой степени произвольным.

Довольно очевидно, что для этой цели можно было бы выбрать любой параллелепипед подходящих размеров, формы и ориентации — это видно из фиг. 2. Но, вероятно, не столь очевидно, что форму элементарной ячейки также можно несколько изменить. Предположим, например, что некоторая точка структуры есть центр симметрии (следовательно, и все эквивалентные точки обладают этим свойством). Такую точку удобно выбрать в качестве центра ячейки; при этом сама ячейка будет центрально симметричной. Можно предложить регулярный прием построения ячеек, центрированных таким образом, так называемых ячеек *Вигнера — Зейтца* (фиг. 3). Именно из выбранного центра нужно провести векторы трансляций к ближайшим эквивалентным узлам решетки; затем построить плоскости, перпендикулярные этим векторам и проходящие через их середину. Тогда область, которую ограничат все такие плоскости, будет, очевидно, элементарной ячейкой. Все точки этой области лежат ближе к выбранному центру, чем к любому другому узлу решетки.

Элементарная ячейка может содержать один или более атомов. Если она содержит только один атом, мы помещаем его в узел решетки и называем такую структуру *решеткой Бравэ*. Если на одну элементарную ячейку приходится несколько атомов, то мы имеем *решетку с базисом*. В дальнейшем мы чаще всего будем предполагать без специальных оговорок, что рассматриваемая структура представляет собой решетку Бравэ. Это делается лишь для простоты; в действительности только несколько простейших твердых тел (например, щелочные металлы) обладают такой структурой.

Перечислением и классификацией всех возможных типов кристаллических структур, а также определением фактической структуры реальных твердых тел занимается *кристаллография*. При этом структуры классифицируются в соответствии с их свойствами симметрии — инвариантностью относительно вращений вокруг каких-либо осей, отражений в плоскостях и т. д. Эти свойства симметрии часто оказываются весьма полезными для упрощения расчетов и могут быть эффективно использованы при решении вопроса о числе параметров, необходимых для описания макроскопических свойств твердого тела. Однако чтобы воспользоваться в полной мере преимуществами такого подхода, необходим математический аппарат *теории групп*, изложение которого увело бы нас слишком далеко от нашей главной темы. Если ограничиться в основном рассмотрением очень простых твердых тел, то большинство свойств симметрии можно обнаружить непосредственно, не прибегая к формальному алгебраическому анализу. Во всяком случае, существует много превосходных книг по кристаллографии, а также по теории групп и ее применениям в теории твердых тел.



а

б

в

Фиг. 4. Объемноцентрированная кубическая решетка.

а — кубическая элементарная ячейка; *б* — базисные векторы решетки Бравэ; *в* — ячейка Вигнера — Зейтца.

В этих книгах детально рассматриваются различные типы решеток Бравэ. Здесь мы рассмотрим лишь один случай, который иллюстрирует многие основные закономерности и представляет в то же время большой самостоятельный интерес, поскольку соответствующая структура действительно реализуется в кристаллах некоторых химических элементов. Речь пойдет об *объемноцентрированной кубической решетке*, изображенной на фиг. 4.

Эта структура на первый взгляд представляет собой кубическую решетку с двумя атомами в элементарной ячейке или две взаимопроникающие простые кубические подрешетки, определяемые равенствами

$$\begin{aligned} \boldsymbol{l} &= l_x\mathbf{a}_x + l_y\mathbf{a}_y + l_z\mathbf{a}_z, \\ \boldsymbol{l}' &= \left(l_x+\frac{1}{2}\right)\mathbf{a}_x + \left(l_y+\frac{1}{2}\right)\mathbf{a}_y + \left(l_z+\frac{1}{2}\right)\mathbf{a}_z, \end{aligned} \tag{1.2}$$

где l_x, l_y, l_z — целые числа. Если, однако, мы напишем

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{1}{2}(-\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z), \\ \mathbf{a}_2 &= \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x - \mathbf{a}_y + \mathbf{a}_z), \\ \mathbf{a}_3 &= \frac{1}{2}(\mathbf{a}_x + \mathbf{a}_y - \mathbf{a}_z), \end{aligned} \tag{1.3}$$

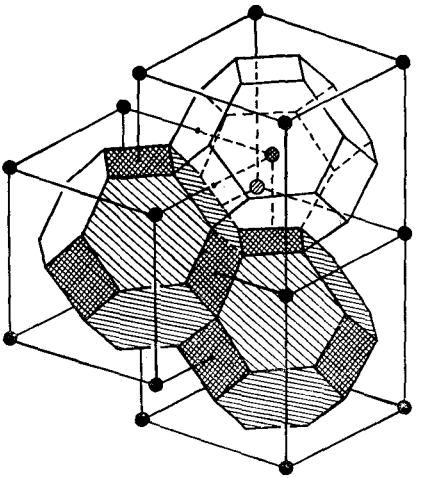
то векторы всех точек обеих подрешеток будут

$$\boldsymbol{l} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3, \tag{1.4}$$

где l_1, l_2, l_3 — целые числа. Если сумма $(l_1 + l_2 + l_3)$ нечетная, то мы попадаем в центр куба, если четная — в его вершины.

Таким образом (фиг. 4, *б*), это действительно решетка Бравэ. Вместо кубической элементарной ячейки можно рассмотреть и ячейку Вигнера — Зейтца (фиг. 4, *в*), для построения которой нужно «отрубить» вершины куба на половине их расстояния до центра. Получаемая фигура имеет, очевидно, ту же симметрию, что и куб, например исходные векторы $\mathbf{a}_x$, $\mathbf{a}_y$, $\mathbf{a}_z$ задают оси симметрии четвертого порядка.

Из фиг. 4, *в* видно также (вероятно, яснее, чем из рассмотрения исходного куба), что векторы $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, т. е. диагонали куба, представляют собой оси симметрии третьего порядка. В самом деле, эти векторы проходят через шестиугольные грани ячейки,

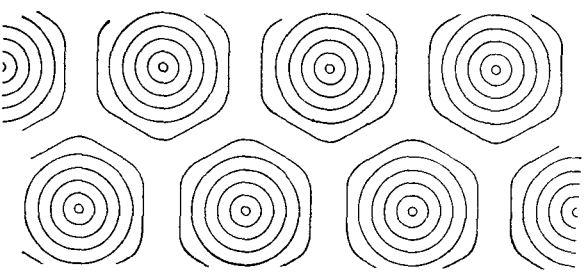


Фиг. 5. Образование объемноцентрированной решетки из ячеек Вигнера — Зейтца.

В качестве хорошего упражнения читателю предлагается представить себе, как упаковать такие многогранники в первоначальную решетку (фиг. 5).

§ 2. Периодические функции

Чтобы определить физическую модель кристаллической структуры, надо задать значения некоторой функции пространствен-



Фиг. 6. Периодическая функция нескольких переменных.

ных координат $f(\mathbf{r})$ (это может быть локальная концентрация электронов, электростатический потенциал и т. д.). Эту функцию надо связать с расположением атомов (фиг. 6). Условие трансля-

ционной симметрии состоит в том, что она должна быть *периодической функцией трех переменных*

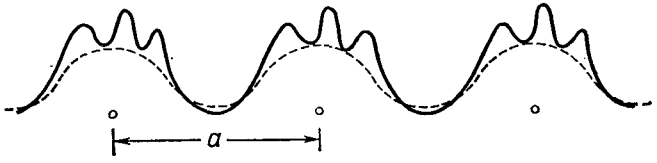
$$f(\mathbf{r}+\boldsymbol{l}) = f(\mathbf{r}). \tag{1.5}$$

Равенство (1.5) должно выполняться во всех точках пространства, $\mathbf{r}$, и для всех векторов трансляции.

Нам хорошо знакомы периодические функции для одного измерения. Так, для функции, изображенной на фиг. 7, мы имеем

$$f(x+l) = f(x), \tag{1.6}$$

где l имеет вид $l_1 a$, причем a — период функции, а l_1 — целое число.



Фиг. 7.

Мы знаем также, что любую периодическую функцию можно разложить в *ряд Фурье*

$$f(x) = \sum_n A_n e^{2\pi i n x/a}, \tag{1.7}$$

где n — целое число. Запишем это в виде

$$f(x) = \sum_g A_g e^{igx}, \tag{1.8}$$

где величины g взяты из набора *обратных длин решетки* [1])

$$g_n = n\frac{2\pi}{a}. \tag{1.9}$$

Коэффициенты в (1.8), как хорошо известно, даются выражением

$$A_g = \frac{1}{a}\int\limits_{\text{По ячейке}} f(x)\, e^{-igx}\, dx; \tag{1.10}$$

область интегрирования в данном случае будет, например, $0 < x \leqslant a$ — она должна совпадать с одной элементарной ячейкой решетки. Простейшее доказательство того, что из выражения (1.8)

[1]) Множитель 2π удобно включить в это определение, хотя в кристаллографии принято явно писать его в экспоненте.

следует условие периодичности (1.6), можно получить, воспользовавшись равенством

$$e^{igl} = 1, \tag{1.11}$$

справедливым для любого g и для всех трансляций l. Справедливость этого равенства следует из того, что

$$gl = n\frac{2\pi}{a} l_1 a = nl_1 2\pi = \text{Целое число} \times 2\pi, \tag{1.12}$$

если g принимает одно из разрешенных значений g_n и $l = l_1 a$. Вывод формулы (1.10) также вытекает из равенства (1.11). Мы не рассматриваем здесь патологические в математическом отношении функции и поэтому можем свободно пользоваться наивной теорией Фурье.

Распространение этих теорем на структуру с тремя премоугольными координатными осями не представляет труда. Если в качестве таких осей взяты $\mathbf{a}_x$, $\mathbf{a}_y$, $\mathbf{a}_z$ и

$$f(\mathbf{r} + l) \equiv f(\mathbf{r} + l_x\mathbf{a}_x + l_y\mathbf{a}_y + l_z\mathbf{a}_z) = f(\mathbf{r}), \tag{1.13}$$

то

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{g_x, g_y, g_z} A(g_x, g_y, g_z) \exp\{i(g_x x + g_y y + g_z z)\}, \tag{1.14}$$

где каждое из чисел g_x и т. д. есть обратная длина из набора $2\pi n/a_x$ и т. д. Эти соотношения можно получить, представляя вначале функцию $f(\mathbf{r})$ в виде ряда Фурье по координате x и показывая затем, что каждый коэффициент разложения есть периодическая функция y; соответственно его можно разложить в ряд Фурье (аналогично рассуждаем и для координаты z).

Перепишем выражение (1.14) в виде

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}, \tag{1.15}$$

где $\mathbf{g}$ есть вектор с компонентами (g_x, g_y, g_z). Этот вектор обладает свойством типа (1.11), т. е. для любого вектора

$$\mathbf{g}\cdot\mathbf{l} = (g_x l_x a_x + g_y l_y a_y + g_z l_z a_z) = \frac{2\pi n_x}{a_x} l_x a_x + \\ + \frac{2\pi n_y}{a_y} l_y a_y + \frac{2\pi n_z}{a_z} l_z a_z = 2\pi \times \text{Целое число}, \tag{1.16}$$

каков бы ни был вектор $\mathbf{l}$. Таким образом,

$$e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{l}} = 1 \tag{1.17}$$

для всех векторов решетки $\mathbf{l}$ и для всех *векторов обратной решетки* $\mathbf{g}$.

Очевидно, свойства (1.17) достаточно, чтобы ряд (1.15) представлял функцию типа (1.5), обладающую периодичностью решетки:

$$f(\mathbf{r}+l)=\sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot(\mathbf{r}+l)}=\sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{g}\cdot l}=\sum_{\mathbf{g}} A_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}=f(\mathbf{r}). \quad (1.18)$$

Нетрудно убедиться и в необходимости этого условия, т. е. доказать, что сумма (1.15) может содержать лишь те слагаемые, которые соответствуют векторам $\mathbf{g}$, удовлетворяющим условию (1.17).

Остается лишь построить векторы обратной решетки для непрямоугольной решетки. Это легко сделать следующим образом. Примем в качестве *тройки базисных векторов обратной решетки* следующие:

$$\mathbf{b}_1=\frac{[\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3]}{\mathbf{a}_1\cdot[\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{b}_2=\frac{[\mathbf{a}_3\times\mathbf{a}_1]}{\mathbf{a}_1\cdot[\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3]}, \quad \mathbf{b}_3=\frac{[\mathbf{a}_1\times\mathbf{a}_2]}{\mathbf{a}_1\cdot[\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3]}, \quad (1.19)$$

и напишем

$$\mathbf{g}=g_1\mathbf{b}_1+g_2\mathbf{b}_2+g_3\mathbf{b}_3=2\pi n_1\mathbf{b}_1+2\pi n_2\mathbf{b}_2+2\pi n_3\mathbf{b}_3, \quad (1.20)$$

где n_1 и т. д. — целые числа.

Из простых формул векторного анализа следует, что $\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{a}_1=1$ и т. д. и $\mathbf{b}_1\cdot\mathbf{a}_2=0$ и т. д., поэтому

$$\mathbf{g}\cdot l=(g_1\mathbf{b}_1+g_2\mathbf{b}_2+g_3\mathbf{b}_3)\cdot(l_1\mathbf{a}_1+l_2\mathbf{a}_2+l_3\mathbf{a}_3)= \\ =g_1l_1+g_2l_2+g_3l_3=2\pi\times\text{Целое число}. \quad (1.21)$$

Таким образом, любой вектор из набора (1.20) удовлетворяет условию (1.17).

Можно написать также формулу типа (1.10) для коэффициентов разложения (1.15). Она имеет вид

$$A_{\mathbf{g}}=\frac{1}{v_{\text{ячейки}}}\int\limits_{\text{По ячейке}} f(\mathbf{r})\,e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}\,d\mathbf{r}. \quad (1.22)$$

Доказательство можно получить, умножая ряд на $\exp(-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r})$ и интегрируя почленно. Интеграл от $\exp(i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r})$ по элементарной ячейке, очевидно, равен нулю, если вектор $\mathbf{g}$ имеет вид (1.20). Исключение составляет лишь случай $\mathbf{g}=0$.

§ 3. Свойства обратной решетки

Векторы, определяемые формулой (1.20), т. е.

$$\mathbf{g}=n_1\cdot 2\pi\mathbf{b}_1+n_2\cdot 2\pi\mathbf{b}_2+n_3\cdot 2\pi\mathbf{b}_3, \quad (1.23)$$

образуют решетку с основной ячейкой, построенной на векторах $2\pi\mathbf{b}_1$, $2\pi\mathbf{b}_2$, $2\pi\mathbf{b}_3$. Эта решетка называется *обратной* по отношению к исходной прямой решетке. Она представляет собой инвариантный геометрический объект, свойства которого играют основ-

ную роль в теории твердых тел. Некоторые простейшие геометрические свойства обратной решетки легко выводятся.

1. *Каждый вектор обратной решетки перпендикулярен некоторому множеству плоскостей прямой решетки.*

Выберем какой-либо вектор обратной решетки $\mathbf{g}$ и вектор прямой решетки $\boldsymbol{l}$ и рассмотрим соотношение (1.21)

$$\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l} = 2\pi\,(n_1 l_1 + n_2 l_2 + n_3 l_3) = 2\pi N, \tag{1.24}$$

где N — целое число. Это соотношение означает, что длина проекции вектора $\boldsymbol{l}$ на направление вектора $\mathbf{g}$ равна

$$d = \frac{2\pi N}{|\mathbf{g}|}. \tag{1.25}$$

Таким свойством, однако, обладает бесконечно много точек прямой решетки. Допустим, например, что вектор решетки $\boldsymbol{l}'$ определяется целыми числами

$$l_1' = l_1 - mn_3, \qquad l_2' = l_2 - mn_3, \qquad l_3' = l_3 + m\,(n_1 + n_2), \tag{1.26}$$

где m — целое число. Очевидно, что

$$\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l}' = \mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l} = 2\pi N. \tag{1.27}$$

Таким образом, вектор $\boldsymbol{l}'$ имеет ту же проекцию на направление $\mathbf{g}$ и потому определяет точку, которая лежит в плоскости, нормальной $\mathbf{g}$ и отстоящей от начала координат на расстоянии d. Следовательно, если на этой плоскости лежит хотя бы одна точка решетки, то на ней лежит и бесконечное множество таких точек; мы построили одну *из плоскостей решетки*. Очевидно, что доказанное соотношение между прямой и обратной решетками есть лишь частный случай известной в трехмерной геометрии взаимосвязи между совокупностями радиусов-векторов точек на плоскости и нормалей к плоскостям.

2. *Если компоненты вектора* $\mathbf{g}$ *не имеют общего множителя, то абсолютная величина* $|\mathbf{g}|$ *обратно пропорциональна расстоянию между плоскостями решетки, перпендикулярными вектору* $\mathbf{g}$.

Это следует из формулы (1.25) (см. фиг. 8). Если числа (n_1, n_2, n_3) не имеют общего множителя, то всегда можно подобрать вектор решетки $\boldsymbol{l}''$ так, что

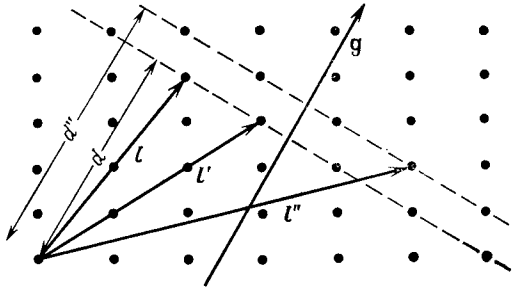
$$\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l}'' = 2\pi\,(N + 1). \tag{1.28}$$

Это означает, что плоскость решетки, на которую попадает точка решетки с вектором $\boldsymbol{l}''$, находится на расстоянии

$$d'' = \frac{2\pi\,(N+1)}{|\mathbf{g}|} \tag{1.29}$$

от начала координат, т. е. отстоит на расстоянии $2\pi/|\mathbf{g}|$ от плоскости, в которой лежит точка решетки с вектором $\boldsymbol{l}$ (фиг. 8).

Из этих двух элементарных геометрических результатов видно, что простейший способ охарактеризовать плоскости решетки состоит в задании нормалей к ним, выраженных через векторы обратной решетки. В прямой решетке самыми заметными оказываются те плоскости, которые с наибольшей плотностью заселены узлами решетки. Поскольку плотность узлов решетки постоянна в пространстве, то самыми заметными должны быть те плоскости, которые дальше всего удалены друг от друга, т. е. плоскости, отвечающие наименьшим векторам обратной решетки.



Фиг. 8.

Обозначение плоскостей решетки с помощью соответствующих им векторов обратной решетки эквивалентно применению *индексов Миллера*, обычных в классической кристаллографии. Пусть имеется плоскость решетки с нормалью $\mathbf{g}$, такая, что для всех точек $\boldsymbol{l}$ на этой плоскости выполнено равенство (1.24). Если взять на этой плоскости точку с компонентами $l_2 = l_3 = 0$, то мы получим $l_1 = N/n_1$, так что при пересечении плоскости с осью $\mathbf{a}_1$ на последней отсекается отрезок длины

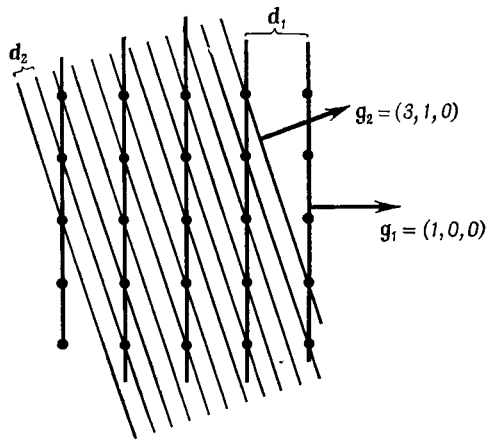
$$d_1 = \left(\frac{N}{n_1}\right) a_1 \tag{1.30}$$

Подобным же образом эта плоскость пересечет ось $\mathbf{a}_2$ на расстоянии

$$d_2 = \left(\frac{N}{n_2}\right) a_2 \tag{1.31}$$

от начала координат. Отрезки, отсекаемые рассматриваемой плоскостью на координатных осях, измеренные в единицах длин соответствующих базисных векторов, обратно пропорциональны целым числам n_1, n_2, n_3. Эти целые числа после сокращения на общий множитель и представляют собой индексы Миллера данной плоскости (фиг. 9); их записывают в виде (n_1, n_2, n_3).

Очевидно, плотно населенные плоскости (т. е. плоскости с малыми значениями индексов Миллера) как раз и есть те плоскости, которые легче всего обнаруживаются в естественных кристаллах при росте кристаллов или при их раскалывании. Изучение геометрии таких граней было существенно для классической кристаллографии; при этом основное открытие состояло в утверждении, что можно найти единственный набор векторов $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, при котором все наблюдаемые в макроскопических кристаллах грани имеют малые индексы Миллера.



Фиг. 9. Расстояние между плоскостями с большими индексами Миллера меньше, чем расстояние между главными плоскостями симметрии.

Следует упомянуть о двух соглашениях относительно обозначений. Символ $(1\bar{1}\bar{1})$ представляет плоскость (1, —1, —1); знак минус для краткости пишется над числом. Символ с фигурными скобками $\{1\bar{1}0\}$ представляет все различные плоскости, которые в силу симметрии эквивалентны плоскости $(1\bar{1}0)$. Сюда относятся плоскости (101), (011), $(\bar{1}\bar{1}0)$ и $(\bar{1}1\bar{0})$ и т. д.

3. *Объем элементарной ячейки обратной решетки обратно пропорционален объему элементарной ячейки прямой решетки.*

Это следует из простых формул векторного анализа. Элементарная ячейка обратной решетки представляет собой параллелепипед, построенный на векторах $2\pi\mathbf{b}_1$, $2\pi\mathbf{b}_2$, $2\pi\mathbf{b}_3$. Согласно формулам (1.19), ее объем будет

$$(2\pi)^3\,(\mathbf{b}_1\cdot[\mathbf{b}_2\times\mathbf{b}_3]) = (2\pi)^3\,\frac{[\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3]\cdot\{[\mathbf{a}_3\times\mathbf{a}_1]\times[\mathbf{a}_1\times\mathbf{a}_2]\}}{(\mathbf{a}_1\cdot[\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3])^3} =$$

$$= (2\pi)^3\,\frac{[\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3]\cdot[\{\mathbf{a}_3\cdot[\mathbf{a}_1\times\mathbf{a}_2]\}\,\mathbf{a}_1 - \{\mathbf{a}_1\cdot[\mathbf{a}_1\times\mathbf{a}_2]\}\,\mathbf{a}_3]}{(\mathbf{a}_1\cdot[\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3])^3} =$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1\cdot[\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3]} = \frac{8\pi^3}{v_c}, \qquad (1.32)$$

где v_c — объем элементарной ячейки, построенной на векторах $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$.

Множитель $8\pi^3$ появился здесь в связи с нашим определением обратной решетки. Чаще принято писать

$$e^{i\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{\iota}} \equiv e^{2\pi i \mathbf{K}_g \cdot \mathbf{R}_l}, \tag{1.33}$$

где $\mathbf{R}_l$ — вектор решетки, а вектор $\mathbf{K}_g$ по определению считают вектором обратной решетки с объемом элементарной ячейки, равным $1/v_c$. Недостаток такого определения состоит в том, что множитель 2π появляется в экспоненте; это не согласуется также и с принятым обозначением волновой функции свободного электрона

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{1.34}$$

4. *Прямая решетка является обратной по отношению к своей обратной решетке.*

Это подразумевается уже в названии и может быть оправдано путем построения, например, вектора $[\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2]/(\mathbf{b}_1 \cdot [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3])$ и доказательства того, что он совпадает с вектором $\mathbf{a}_3$. Это можно усмотреть и из вывода формулы (1.32).

5. *Элементарная ячейка обратной решетки не обязательно представляет собой параллелепипед.*

Действительно, мы почти всегда будем работать с ячейкой Вигнера — Зейтца в обратной решетке. Такая ячейка называется *зоной Бриллюэна.*

Для иллюстрации свойств обратной решетки рассмотрим важную и обычно наблюдаемую структуру — *гранецентрированную кубическую решетку.* Она строится из четырех взаимопроникающих простых кубических решеток, расположенных таким образом, что если мы посмотрим на одну из них, то увидим узлы как в центре каждой грани ее элементарной ячейки, так и в вершинах куба (фиг. 10, *а*).

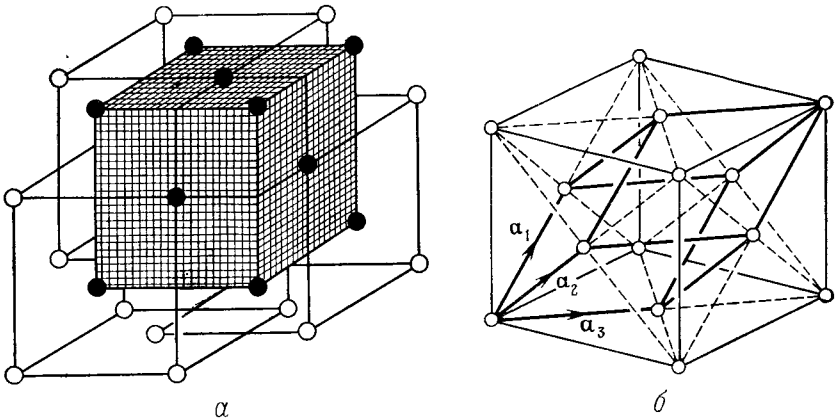
Эта структура на первый взгляд выглядит как решетка с базисом, образованная векторами ($\mathbf{a}_x$, $\mathbf{a}_y$, $\mathbf{a}_z$) и содержащая четыре атома в элементарной ячейке.

Однако если в качестве базисных векторов выбрать половины диагоналей граней куба

$$\mathbf{a}_1 = \left(0, \frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a\right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a, 0, \frac{1}{2}a\right),$$
$$\mathbf{a}_3 = \left(\frac{1}{2}a, \frac{1}{2}a, 0\right), \tag{1.35}$$

то линейная комбинация этих векторов с целочисленными коэффициентами может определить любой узел решетки (фиг. 10, *б*). Поэтому фактически гранецентрированная кубическая решетка есть решетка Бравэ с базисными векторами $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$.

Теперь мы могли бы построить обратную решетку чисто алгебраическим путем. Однако удобно воспользоваться отмеченными выше геометрическими свойствами. Например, очевидно, что плоскости, перпендикулярные ребрам куба, представляют собой важные плоскости решетки. По отношению к обычным декартовым осям, направленным по векторам $\mathbf{a}_x$, $\mathbf{a}_y$, $\mathbf{a}_z$, эти плоскости должны иметь индексы Миллера (100), (010), (001) и т. д.; иными словами, они относятся к набору плоскостей {100}. Нетрудно убедиться



Фиг. 10. Гранецентрированная кубическая решетка.
а — как четыре взаимопроникающие подрешетки; *б* — как решетка Бравэ.

также, что эти плоскости отстоят друг от друга в пространстве на расстоянии $a/2$. Следовательно, им соответствуют векторы обратной решетки, имеющие длину

$$|\mathbf{g}| = \frac{2\pi}{a/2}$$

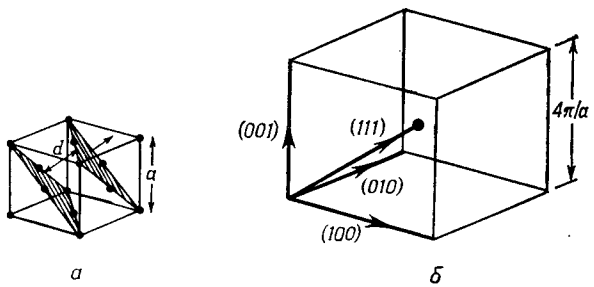
и направленные вдоль осей прямоугольной декартовой системы координат в обратном пространстве. Наша обратная решетка должна включать в себя всю простую кубическую решетку, которая образуется этими векторами.

Кроме того, имеется важная плоскость решетки, которая перпендикулярна диагонали кубической элементарной ячейки. Эта плоскость пересекает все три оси на равных расстояниях от начала координат и поэтому должна иметь индексы из набора {111}. Такие плоскости удалены друг от друга на расстояние, равное $^1/_3$ длины всей диагонали куба, т. е. на расстояние $a/\sqrt{3}$. Поэтому соответствующий им вектор обратной решетки имеет полную

длину $2\pi\sqrt{3}/a$ и одинаковые проекции на оси координат; он должен иметь вид

$$\mathbf{g}' = \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1). \tag{1.36}$$

Этот вектор, очевидно, направлен вдоль диагонали кубической элементарной ячейки в обратном пространстве, и длина его равна половине длины этой диагонали (см. фиг. 11). С помощью этого вектора мы получаем центры кубов простой кубической решетки.



а *б*

Фиг. 11. *а* — плоскости {111} в гранецентрированной решетке; *б* — соответствующая ячейка обратной решетки.

Теперь можно изучить и все другие плоскости решетки (например, существуют направления {110}, перпендикулярные диагоналям граней основного куба), но при этом оказывается, что соответствующие этим плоскостям векторы обратной решетки совпадают с векторами, отвечающими плоскостям {100} и {111}. Таким образом, решетка, обратная гранецентрированной кубической, есть объемноцентрированная кубическая решетка (и, конечно, *наоборот*).

Зона Бриллюэна гранецентрированной кубической решетки есть ячейка Вигнера — Зейтца обратной решетки. Мы уже видели ее (см. фиг. 4, *в*); это многогранник с квадратными и шестиугольными гранями. Центрам квадратных граней соответствуют направления нормалей к плоскостям куба прямой решетки. Центры шестиугольных граней соответствуют нормалям к диагональным плоскостям.

Интересно отметить далее, что гранецентрированная кубическая структура «плотно упакована». Ее можно построить путем последовательного наложения плоскостей (111), каждая из которых представляет собой сетку шестиугольников, составленную как бы из твердых шаров. В этом состоит одна из причин того, что такая структура встречается у металлов, в которых связь вызвана не большими направленными силами, а представляет собой в значительной степени объемный эффект.

§ 4. Теорема Блоха

Мы знаем теперь, как изображать функции, обладающие периодичностью решетки. Этого, однако, недостаточно для физической теории; нужно еще рассмотреть различные возбуждения, которые нарушают точную трансляционную симметрию рассматриваемой структуры. Существует несколько типов таких возбуждений; из них наиболее важны *колебания решетки*, т. е. колебания атомов около их положений равновесия, а также *электронные состояния*, отвечающие движению электронов в поле покоящейся решетки. В гл. 10 будут рассмотрены также *спиновые волны*, которые представляют собой возбуждения спинов, локализованных в атомах кристалла.

Названные возбуждения описываются уравнениями механики, или уравнением Шредингера, или же спиновым обменным гамильтонианом; *во всех случаях мы имеем уравнение, инвариантное относительно трансляций решетки*. Пусть, например, $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ есть потенциальная энергия электрона в точке $\mathbf{r}$. Тогда $\mathscr{V}(\mathbf{r}+\boldsymbol{l}) = \mathscr{V}(\mathbf{r})$ для всех $\boldsymbol{l}$. Волновая функция электрона $\psi(\mathbf{r})$ должна удовлетворять уравнению Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathscr{V}(\mathbf{r}) - \mathscr{E}\right)\psi = 0, \tag{1.37}$$

которое остается неизменным при замене $\mathbf{r}$ на $\mathbf{r}+\boldsymbol{l}$ во всех операторах, действующих на функцию ψ.

В случае колебаний решетки или спиновых волн формальное рассмотрение несколько усложняется, но принцип остается тем же самым. Пусть

$$(u_1, u_2, \ldots, u_{\mathbf{n}}, \ldots)$$

суть смещения атомов в узлах 1, 2, ..., $\mathbf{n}$, ... (или смещения спинов, или операторы спиновых отклонений и т. п.). Уравнения движения (или гамильтониан) зависят от этих переменных (или операторов) таким образом, что трансляция на вектор решетки $\boldsymbol{l}$, т. е. замена во всех формулах величин $u_{\mathbf{n}}$ на $u_{\mathbf{n}+\boldsymbol{l}}$, ничего не меняет. Иными словами, все ячейки решетки эквивалентны и неразличимы. Это напоминает «космологический принцип», который гласит, что Вселенная выглядит в основном одинаково независимо от того, из какой точки мы рассматриваем ее.

Чтобы выразить это свойство математически, обозначим через $\mathscr{H}(0)$ и $|\,0\rangle$, $\mathscr{H}(\boldsymbol{l})$ и $|\,\boldsymbol{l}\,\rangle$ соответственно гамильтониан и волновую функцию до и после трансляции $\boldsymbol{l}$. Например, в случае электронов мы имеем $|\,0\rangle \equiv \psi(\mathbf{r})$ и $|\,\boldsymbol{l}\,\rangle \equiv \psi(\mathbf{r}+\boldsymbol{l})$. В случае колебаний решетки, если символ $|\,0\rangle$ обозначает состояние, в котором атом $\mathbf{n}$ совершает какое-нибудь определенное движение, то состояние, в котором то же самое движение совершает атом $(\mathbf{n}+\boldsymbol{l})$, будет обозначаться символом $|\,\boldsymbol{l}\,\rangle$.

Свойство трансляционной инвариантности можно сформулировать так:

$$\mathscr{H}(\boldsymbol{l}) = \mathscr{H}(0). \tag{1.38}$$

Задача на собственные значения имеет вид [1])

$$\mathscr{H}(0)\,|\,0\rangle = \mathscr{E}\,|\,0\rangle. \tag{1.39}$$

Тождественное с этим уравнение

$$\mathscr{H}(\boldsymbol{l})\,|\,\boldsymbol{l}\rangle = \mathscr{E}\,|\,\boldsymbol{l}\rangle \tag{1.40}$$

получается из (1.39) просто путем переобозначения всех переменных в операторах и в искомых функциях. Но, согласно (1.38), отсюда следует

$$\mathscr{H}(0)\,|\,\boldsymbol{l}\rangle = \mathscr{E}\,|\,\boldsymbol{l}\rangle, \tag{1.41}$$

т. е. функция $|\,\boldsymbol{l}\,\rangle$ также есть решение уравнения, которому удовлетворяет функция $|\,0\rangle$. Поскольку функции $|\,\boldsymbol{l}\,\rangle$ и $|\,0\rangle$ не обязательно одинаковы, то могло бы показаться, что путем простых трансляций любого решения, которое нам удалось найти, мы можем получить великое множество решений уравнений движения. Все эти решения, разумеется, вырождены по энергии.

Очевидно, однако, что это абсурдно; новые решения должны быть в каком-то смысле эквивалентны исходному. Следует рассмотреть два случая.

1. Допустим, что решение $|\,0\rangle$ *не вырождено* (чего на самом деле не бывает, так как, кроме трансляционной инвариантности, все решетки обладают еще и симметрией по отношению к отражениям). Тогда единственная возможность заключается в том, что новая функция $|\,\boldsymbol{l}\,\rangle$ отличается лишь множителем от исходной $|\,0\rangle$, и, следовательно, с физической точки зрения эти состояния одинаковы. Иными словами, должно существовать такое число λ_1, что в результате одного шага в направлении вектора $\mathbf{a}_1$ мы получаем

$$|\,\mathbf{a}_1\rangle = \lambda_1\,|\,0\rangle. \tag{1.42}$$

Из условия нормировки следует, что

$$|\,\lambda_1|^2 = 1, \tag{1.43}$$

так что

$$\lambda_1 = e^{ik_1}, \tag{1.44}$$

---

[1]) Если колебания решетки описываются с помощью классических уравнений движения, то роль энергии играет частота ω, а роль «гамильтониана»— матрица системы связанных линейных дифференциальных уравнений, выведенных в предположении, что отклонения от положений равновесия малы. См. § 2 настоящей главы.

где k_1 — действительное число. Аналогично для единичных трансляций в направлении других базисных векторов мы имеем

$$|\mathbf{a}_2\rangle = e^{ik_2}|0\rangle, \quad |\mathbf{a}_3\rangle = e^{ik_3}|0\rangle. \tag{1.45}$$

В случае трансляции общего вида приходим к соотношению

$$|\,l\rangle \equiv |\,l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3\rangle = e^{ik_1}|\,(l_1-1)\,\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3\rangle = \\ = e^{ik_1l_1}|\,0 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3\rangle = e^{i(k_1l_1+k_2l_2+k_3l_3)}|\,0\rangle. \tag{1.46}$$

Действительно, было сделано l_1 шагов в направлении $\mathbf{a}_1$, l_2 шагов в направлении $\mathbf{a}_2$ и т. д., и после каждого шага функция умножалась на соответствующий коэффициент.

Определим вектор $\mathbf{k}$ равенством

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3, \tag{1.47}$$

где $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ — тройка векторов обратной решетки, соответствующая векторам $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, согласно соотношениям (1.19). Тогда соотношение (1.46) принимает вид

$$|\,l\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot l}|\,0\rangle. \tag{1.48}$$

Это и есть результат, который мы стремились доказать.

Для любой волновой функции, удовлетворяющей уравнению Шредингера (или его классическому или квантовому эквиваленту), существует такой вектор $\mathbf{k}$, *что трансляция на вектор решетки* l *эквивалентна умножению этой функции на фазовый множитель* $\exp(i\mathbf{k}\cdot l)$.

Различным волновым функциям могут отвечать и различные *векторы* $\mathbf{k}$, но любая из них должна удовлетворять этому условию. Это — сильное условие, налагаемое на форму элементарных возбуждений тем весьма существенным фактом, что решетка трансляционно инвариантна.

Надо, однако, доказать справедливость высказанного утверждения в более общем случае.

2. Предположим, что состояние $|\,0\rangle$ вырождено. Пусть для простоты это состояние вырождено двукратно, так что заведомо существуют две различные функции $|\,0\rangle_1$ и $|\,0\rangle_2$, отвечающие одной и той же энергии. Тогда трансляция на вектор решетки $\mathbf{a}_1$ приведет самое большее к линейной комбинации тех же двух функций. Поэтому

$$\begin{aligned} |\,\mathbf{a}_1\rangle_1 &= \mathsf{T}_1^{11}|\,0\rangle_1 + \mathsf{T}_1^{12}|\,0\rangle_2, \\ |\,\mathbf{a}_1\rangle_2 &= \mathsf{T}_1^{21}|\,0\rangle_1 + \mathsf{T}_1^{22}|\,0\rangle_2. \end{aligned} \tag{1.49}$$

Числа T_1^{11} и т. д. потому и записаны таким образом, что они составляют элементы некоторой матрицы $\mathbf{T}_1$. Последняя должна быть унитарной, чтобы сохранить нормировку. Для краткости напишем пару уравнений (1.49) в виде

$$(|\,\mathbf{a}_1\rangle) = \mathbf{T}_1(|\,0\rangle). \tag{1.50}$$

Заметим теперь, что функции $|0\rangle_1$ и $|0\rangle_2$, будучи вырождены, не определены однозначно. Мы могли бы начать с любых других двух функций, представляющих собой линейные комбинации первых. Например, мы могли бы начать с функций

$$\begin{aligned} |0\}_1 &= S^{11}|0\rangle_1 + S^{12}|0\rangle_2, \\ |0\}_2 &= S^{21}|0\rangle_1 + S^{22}|0\rangle_2, \end{aligned} \tag{1.51}$$

где числа S^{11} и т. д. суть элементы другой (произвольной) унитарной матрицы $\mathbf{S}$.

Выберем теперь $\mathbf{S}$ таким образом, чтобы матрица $\mathbf{S}\mathbf{T}_1\mathbf{S}^{-1}$ была диагональной. Из алгебры известно, что это всегда можно сделать. Пусть, например, последняя матрица имеет вид

$$\mathbf{S}\mathbf{T}_1\mathbf{S}^{-1} = \begin{pmatrix} e^{ik_1} & 0 \\ 0 & e^{ik_1'} \end{pmatrix}. \tag{1.52}$$

Тогда нетрудно показать, что состояния $|0\}_1$ и $|0\}_2$ преобразуются при трансляциях точно так же, как если бы они были не вырождены, именно в соответствии с формулами (1.42) — (1.45):

$$|\mathbf{a}_1\}_1 = e^{ik_1}|0\}_1, \qquad |\mathbf{a}_1\}_2 = e^{ik_1'}|0\}_2. \tag{1.53}$$

Состоянию $|0\}_1$ отвечает волновой вектор с компонентой k_1 в направлении $\mathbf{a}_1$, а состоянию $|0\}_2$ — волновой вектор с компонентой k_1' (вообще говоря, отличной от k_1) в том же самом направлении.

Посмотрим теперь, что можно сказать о трансляциях в других направлениях. Выберем направление $\mathbf{a}_2$. Если взять начальные состояния $|0\rangle_1$ и $|0\rangle_2$, то результат трансляции в этом направлении будет определяться другой матрицей $\mathbf{T}_2$, что в символической записи [имеющей тот же смысл, что и ранее, см. формулы (1.49) и (1.50)] примет вид

$$(|\mathbf{a}_2\rangle) = \mathbf{T}_2\,(|0\rangle). \tag{1.54}$$

Мы могли бы теперь выбором подходящих начальных функций привести матрицу $\mathbf{T}_2$ к диагональному виду [см. формулу (1.52)]. На первый взгляд кажется, что эти функции несовместимы с функциями, применяемыми при диагонализации матрицы $\mathbf{T}_1$. Рассмотрим, однако, два возможных преобразования:

$$(|\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2\rangle) = \left\{ \begin{aligned} \mathbf{T}_2\,(|\mathbf{a}_1\rangle) &= \mathbf{T}_2\mathbf{T}_1\,(|0\rangle), \\ \mathbf{T}_1\,(|\mathbf{a}_2\rangle) &= \mathbf{T}_1\mathbf{T}_2\,(|0\rangle). \end{aligned} \right\} \tag{1.55}$$

Отсюда видно, что матрицы $\mathbf{T}_1$ и $\mathbf{T}_2$ коммутируют друг с другом. В теории матриц есть теорема, гласящая, что тогда существует унитарная матрица $\mathbf{S}$, такая, что с ее помощью *обе* матрицы $\mathbf{T}_1$ и $\mathbf{T}_2$ можно *одновременно* привести к диагональному виду. Следо-

вательно, функции $|0\}_1$ и $|0\}_2$ при трансляции $\mathbf{a}_2$ не будут перемешиваться, а будут просто умножаться на фазовые множители

$$|\mathbf{a}_2\}_1 = e^{ik_2}|0\}_1, \qquad |\mathbf{a}_2\}_2 = e^{ik_2'}|0\}_2. \tag{1.56}$$

Подобный же результат справедлив и при трансляции на вектор $\mathbf{a}_3$, поэтому мы по существу возвращаемся к тем же формулам (1.45). Для каждой из функций $|0\}_1$ и $|0\}_2$ существует волновой вектор, такой, что

$$|l\} = e^{i\mathbf{k}\cdot l}|0\}. \tag{1.57}$$

Очевидно, обобщение на случай более чем двух вырожденных функций тривиально.

Таким образом, мы доказали теорему в общем виде. Любое решение, отвечающее вырожденному значению энергии, можно представить в виде линейной комбинации решений, отвечающих той же энергии, причем каждое из них удовлетворяет условию рассматриваемого типа, хотя и не для всех функций с одним и тем же вектором $\mathbf{k}$.

Это и есть *теорема Блоха*. Ее можно было бы доказать и более общим методом с помощью теории групп. Доказательство получается как естественное следствие теоремы: «В поле комплексных чисел любое представление абелевой группы можно разложить на сумму одномерных представлений». Группа трансляций кристалла — абелева; это значит, например, что все элементы группы коммутируют друг с другом. Последнее вытекает из того очевидного факта, что, скажем, трансляция $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)$ тождественна с трансляцией $(\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_1)$: мы можем подойти к точке решетки различными путями, но результат всегда будет один и тот же. Матрицы $\mathbf{T}_1$, $\mathbf{T}_2$ и т. д. дают представление этих трансляций, и потому их можно привести к диагональному виду.

§ 5. Приведение к зоне Бриллюэна

Теорема Блоха имеет такую общность, что на данном этапе это даже трудно осознать. В случае электронных волн из нее следует, что каждую волновую функцию можно охарактеризовать ее волновым вектором $\mathbf{k}$ и написать

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + l) = e^{i\mathbf{k}\cdot l}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{1.58}$$

Заметим, что этому условию удовлетворяет и обычная волновая функция свободного электрона

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{1.59}$$

Этого и следовало ожидать, так как мы и в данном случае рассматриваем решение уравнения Шредингера с периодическим

потенциалом, но только сам потенциал оказывается повсюду равным нулю. Такая *проверка с помощью «пустой решетки»* часто оказывается очень полезной в теории твердых тел.

Иногда бывает удобно представить волновую функцию электрона с данным значением $\mathbf{k}$ в виде, возможно более близком к волновой функции свободного электрона. Положим

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{1.60}$$

и будем надеяться, что функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ окажется почти постоянной. Действительно, из формулы (1.58) следует, что функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ должна быть периодической, т. е.

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{l}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{1.61}$$

Теорема Блоха формулируется именно в такой форме.

Появляющийся здесь множитель $\exp(i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l})$ напоминает множитель $\exp(i\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l})$, который фигурировал при изучении периодических функций. Очевидно, волновой вектор $\mathbf{k}$ имеет ту же размерность, что и вектор обратной решетки $\mathbf{g}$; он принадлежит, таким образом, к обратному пространству. Если окажется, что некоторому состоянию отвечает волновой вектор $\mathbf{g}$, то соответствующая волновая функция будет периодической:

$$\psi_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}+\boldsymbol{l}) = e^{i\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l}}\psi_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}) = \psi_{\mathbf{g}}(\mathbf{r}), \tag{1.62}$$

поскольку

$$e^{i\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l}} = 1 \tag{1.63}$$

для всех $\boldsymbol{l}$.

Пусть теперь функции $\psi_{\mathbf{k}}$ отвечает волновой вектор $\mathbf{k}$, такой, что

$$\mathbf{k} = \mathbf{g} + \mathbf{k}', \tag{1.64}$$

где $\mathbf{g}$ — какой-либо вектор обратной решетки, а $\mathbf{k}'$ — новый волновой вектор. Тогда из формул (1.58) и (1.63) получаем

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\boldsymbol{l}) = e^{i(\mathbf{g}+\mathbf{k}')\cdot\boldsymbol{l}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l}}e^{i\mathbf{k}'\cdot\boldsymbol{l}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}'\cdot\boldsymbol{l}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{1.65}$$

Это можно выразить, сказав, что функция $\psi_{\mathbf{k}}$ удовлетворяет теореме Блоха так, как если бы ей отвечал волновой вектор $\mathbf{k}'$. Первоначальное обозначение $\mathbf{k}$ неоднозначно; каждой функции отвечает все множество возможных волновых векторов, отличающихся друг от друга на векторы обратной решетки. Это обстоятельство, разумеется, не противоречит теореме; последняя утверждает просто, что каждой функции должен отвечать по крайней мере *один* волновой вектор.

Таким образом, мы столкнулись с проблемой: как однозначно определить волновой вектор, соответствующий данной функции? Можно было бы в качестве ориентира взять представление (1.60) и попытаться подобрать $\mathbf{k}$ таким образом, чтобы функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ по возможности меньше изменялась. Такой подход, однако, про-

изволен и даже, как это будет видно из дальнейшего, ошибочен. Правильная процедура состоит в следующем.

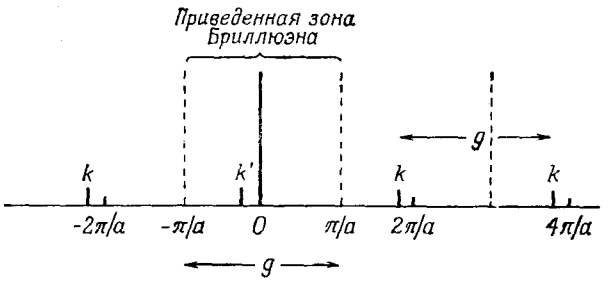
Рассмотрим, что происходит в одномерном случае [ср. с формулами (1.8) — (1.12)]. Аналог обратной решетки — это набор обратных длин решетки:

$$g_n = n\frac{2\pi}{a}. \tag{1.66}$$

Данному состоянию можно приписать любое волновое число из набора

$$k = n\frac{2\pi}{a} + k'; \tag{1.67}$$

иначе говоря, волновое число k определено лишь *по модулю* $2\pi/a$. Все точки k на фиг. 12 эквивалентны.



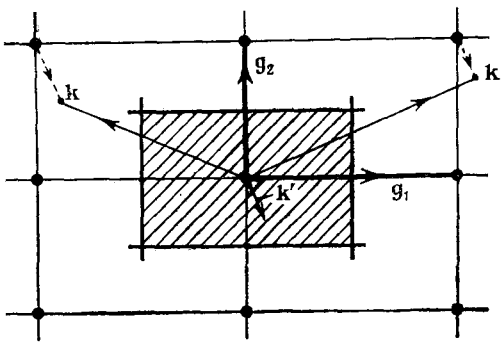
Фиг. 12. В одномерной обратной решетке все точки k приводятся к точке k'.

Естественно, в качестве представителя всех чисел k выбрать число k' с наименьшим возможным абсолютным значением $|k'|$. Другими словами, мы будем всегда выбирать для волнового числа то значение, которое лежит в интервале

$$-\frac{\pi}{a} < k \leqslant \frac{\pi}{a}. \tag{1.68}$$

Очевидно, этот интервал совпадает с зоной Бриллюэна нашей одномерной системы; он представляет собой элементарную ячейку обратной решетки. В случае трех измерений мы делаем то же самое, а именно: выбираем волновой вектор в первой зоне Бриллюэна в обратном пространстве. Из элементарных геометрических соображений явствует, что это всегда возможно. Выберем вектор $\mathbf{g}$ в формуле (1.64) так, чтобы величина $|\mathbf{k}'|$ была наименьшей из возможных, или, иными словами, чтобы точка $\mathbf{k}'$ лежала воз-

можно ближе к началу координат в обратном пространстве. Это означает, что точка $\mathbf{k}'$ должна лежать ближе к началу координат, чем к любому другому узлу обратной решетки. Последнее равнозначно утверждению, что она лежит в ячейке Вигнера — Зейтца рассматриваемой решетки, т. е. в зоне Бриллюэна. Очевидно, любую точку $\mathbf{k}$ в обратном пространстве можно *привести* к соответствующей точке в зоне Бриллюэна (фиг. 13). Поэтому любую волновую функцию можно описать в *схеме приведенных зон*.



Фиг. 13. Все волновые векторы $\mathbf{k}$ приводятся к вектору $\mathbf{k}'$, который лежит в зоне Бриллюэна.

Таким образом, любой волновой функции отвечает *приведенный волновой вектор*. Может существовать, однако, много функций с одним и тем же приведенным волновым вектором, но соответствующих различным энергиям. Применение схемы приведенных зон не позволяет приписать каждой из этих функций различные значения вектора $\mathbf{k}$.

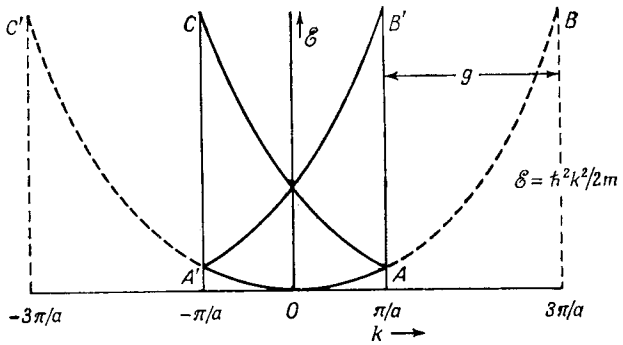
Интересно посмотреть, что происходит с собственными функциями свободного электрона в пустой решетке. Пусть

$$\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}\,(e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}), \tag{1.69}$$

где $\mathbf{k}'$ — приведенное значение истинного волнового вектора $\mathbf{k}$. Это выражение имеет вид (1.60), так как $\exp(i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r})$ есть периодическая функция в данной решетке; видно, однако, сколь искусственным оказывается такое представление для плоской волны. Если энергия (в одномерном случае) дается выражением

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \tag{1.70}$$

то она оказывается многозначной функцией $\mathbf{k}'$ в приведенной зоне. На фиг. 14 часть параболы AB при трансляции на вектор обратной решетки передвигается в положение $A'B'$ (то же самое



Фиг. 14. Энергия свободного электрона в приведенной зоне.

имеет место для других частей параболы). Очевидно, в данном случае наиболее естественна *схема расширенных зон*, в которой каждому состоянию отвечает «истинный» волновой вектор $\mathbf{k}$.

§ 6. Граничные условия. Подсчет состояний

Во всем изложенном была существенна полная трансляционная симметрия, в связи с чем решетка считалась безграничной. Рассмотрение такой решетки затруднительно в математическом отношении, ввиду того что приходится иметь дело с бесконечным числом атомов и собственных функций. Мы можем изучать такие системы, лишь полагая число атомов конечным и затем переходя к пределу, когда это число устремляется к бесконечности. При этом нужно было бы ввести границы как некоторые реальные поверхности, на которых, например, волновая функция должна обращаться в нуль. Но этот путь также неудобен, ибо в результате отражений от всех границ точные стационарные состояния такой системы изображались бы стоячими волнами. Использование таких функций для описания электронов проводимости, которые на очень малых расстояниях обычно некогерентно рассеиваются атомами примеси или тепловыми колебаниями решетки, с математической точки зрения громоздко, а с физической неправильно.

Существует математический прием, который позволяет удовлетворительно решить проблему подсчета состояний и при этом не вводить каких-либо физических эффектов, связанных с границами. Этот прием состоит в применении *циклических* граничных условий или *условий Борна — Кармана.*

В одномерном случае мы предположим, что «кристалл» состоит из L ячеек, которые соединены так, что образуют замкнутый круг. При этом электронная волновая функция должна удовлетворять условию

$$\psi(x + La) = \psi(x), \tag{1.71}$$

которое обеспечивает непрерывность ее в точке соединения. Но условие теоремы Блоха в случае одного измерения гласит:

$$\psi_k(x + La) = e^{ikLa}\psi_k(x), \tag{1.72}$$

так что должно быть

$$e^{ikLa} = 1, \tag{1.73}$$

$$k = \frac{2\pi m}{La}, \tag{1.74}$$

где m — целое число.

В одномерной приведенной зоне мы имеем $-\pi/a < k < \pi/a$, и поэтому целые числа из интервала

$$-\frac{1}{2}L < m \leqslant \frac{1}{2}L \tag{1.75}$$

дадут все существенно различные значения приведенного волнового числа. Всего имеется L таких значений (надо рассмотреть два различных случая, когда L четно или нечетно — в сущности это вполне тривиальный вопрос). Они отстоят друг от друга на расстоянии $(1/L)(2\pi/a)$. Поскольку величина L предполагается очень большой, эти значения распределены в обратном пространстве практически непрерывно и с постоянной плотностью.

Высказанные соображения можно распространить и на трехмерный случай, если принять, что наша макроскопическая система циклична в трех измерениях. Пусть она представляет собой кристалл с размерами по трем базисным направлениям решетки $L_1\mathbf{a}_1$, $L_2\mathbf{a}_2$ и $L_3\mathbf{a}_3$. Тогда в соответствии с условием (1.71) напишем

$$\begin{gathered}\psi(\mathbf{r} + L_1\mathbf{a}_1) = \psi(\mathbf{r}), \quad \psi(\mathbf{r} + L_2\mathbf{a}_2) = \psi(\mathbf{r}), \\ \psi(\mathbf{r} + L_3\mathbf{a}_3) = \psi(\mathbf{r}).\end{gathered} \tag{1.76}$$

Для функции Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$ эти условия приведут к равенствам

$$e^{i\mathbf{k}\cdot(L_1\mathbf{a}_1)} = e^{i\mathbf{k}\cdot(L_2\mathbf{a}_2)} = e^{i\mathbf{k}\cdot(L_3\mathbf{a}_3)} = 1, \tag{1.77}$$

которые могут выполняться, лишь если вектор $\mathbf{k}$ имеет вид

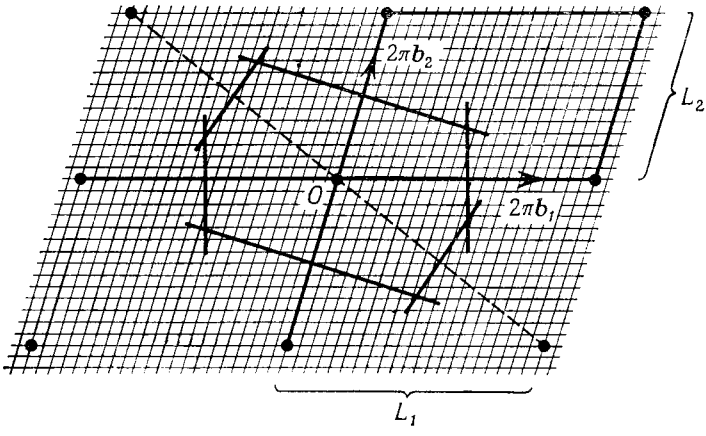
$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3 = \frac{2\pi m_1}{L_1}\mathbf{b}_1 + \frac{2\pi m_2}{L_2}\mathbf{b}_2 + \frac{2\pi m_3}{L_3}\mathbf{b}_3, \tag{1.78}$$

где m_1, m_2, m_3 — целые числа, а $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ — как обычно — векторы обратной решетки, определяемые формулами (1.19).

Этот результат следует сравнить с определением вектора обратной решетки

$$\mathbf{g} = n_1 \cdot 2\pi \mathbf{b}_1 + n_2 \cdot 2\pi \mathbf{b}_2 + n_3 \cdot 2\pi \mathbf{b}_3, \tag{1.79}$$

где n_1, n_2, n_3 — целые числа. *Допустимые значения* вектора $\mathbf{k}$ [формула (1.78)] получаются делением образующих элементарной ячейки обратной решетки на L_1 равных частей для направления $\mathbf{b}_1$, на L_2 частей для направления $\mathbf{b}_2$ и на L_3 частей для направления $\mathbf{b}_3$. Таким образом, в обратном пространстве равномерно распределены ряды точек, что и показано на фиг. 15.



Фиг. 15. Зона Бриллюэна покрывает ту же площадь, что и элементарная ячейка обратной решетки, и содержит ровно N «разрешенных» $\mathbf{k}$-векторов.

Чтобы вычислить плотность этих точек, заметим, что они могут покрыть всю элементарную ячейку обратной решетки, если целые числа m_1, m_2, m_3 пробегают значения

$$0 \leqslant m_1 < L_1, \quad 0 \leqslant m_2 < L_2, \quad 0 \leqslant m_3 < L_3. \tag{1.80}$$

Но при этом получается не та ячейка, которую было бы естественно принять в качестве основной зоны для $\mathbf{k}$-векторов. Вероятно, лучше было бы по аналогии (1.75) рассмотреть область

$$\begin{gathered} -\frac{1}{2} L_1 < m_1 < \frac{1}{2} L_1, \quad -\frac{1}{2} L_2 < m_2 < \frac{1}{2} L_2, \\ -\frac{1}{2} L_3 < m_3 < \frac{1}{2} L_3. \end{gathered} \tag{1.81}$$

Таким путем мы получили бы элементарную ячейку в виде параллелепипеда с центром в начале координат. Однако удобнее всего выбрать элементарную ячейку в виде ячейки Вигнера —

Зейтца; таким образом, мы возвращаемся к нашему старому другу — к зоне Бриллюэна.

Но объем зоны Бриллюэна совпадает с объемом элементарной ячейки, имеющей вид параллелепипеда, и потому в ней должно содержаться в точности то же число «разрешенных значений» вектора $\mathbf{k}$. Согласно неравенствам (1.80) или (1.81), это число, очевидно, равно $L_1 \times L_2 \times L_3 = N$, что в точности совпадает с числом элементарных ячеек во всем макроскопическом кристалле. Это весьма важная теорема: *зона Бриллюэна содержит ровно столько разрешенных волновых векторов, сколько элементарных ячеек содержит блок кристалла.*

Как уже было показано [см. формулу (1.32)], объем зоны Бриллюэна равен $8\pi^3/v_c$. Если в объеме V кристалла содержится N элементарных ячеек, то

$$v_c = \frac{V}{N}. \tag{1.82}$$

Тогда на каждый разрешенный $\mathbf{k}$-вектор в $\mathbf{k}$-пространстве приходится объем

$$\frac{1}{N}\frac{8\pi^3}{v_c} = \frac{8\pi^3}{V}. \tag{1.83}$$

Следовательно, *в единице объема обратного пространства имеется* $V/8\pi^3$ *разрешенных* $\mathbf{k}$*-векторов.*

Поскольку практически величина N очень велика, то распределение разрешенных векторов можно рассматривать как непрерывное. Часто суммы по $\mathbf{k}$-векторам заменяются интегралами

$$\sum_{\mathbf{k}} \to \int d\mathbf{k} \equiv \frac{V}{8\pi^3}\int\int\int d^3k, \tag{1.84}$$

причем однократный интеграл служит для краткого обозначения предела суммы. Важно помнить, однако, что, когда мы переходим к фактическому интегрированию в $\mathbf{k}$-пространстве, необходимо учитывать весовой множитель $V/8\pi^3$. Для простоты мы будем обычно предполагать, что объем $V = 1$. Тогда N обозначает число ячеек в единице объема кристалла, а $1/N$ — объем одной элементарной ячейки.

Результат (1.83) в действительности не зависит от выбора какой-либо зонной структуры; этот результат хорошо известен в теории излучения и в теории свободных электронов. Но тот факт, что зона Бриллюэна содержит точно N разрешенных точек, во многих случаях оказывается полезнее. Он показывает, что эта зона существенно инвариантна и определяется только структурой кристалла; увеличение размеров кристалла просто увеличивает плотность состояний в $\mathbf{k}$-пространстве.

Следует, впрочем, признать, что условия Борна — Кармана невозможно реально осуществить. В двумерном случае сеть ячеек, нанесенная на поверхность тора, циклична в обоих направлениях, но для трехмерной решетки выполнение всех трех условий невозможно при любой топологии. Во всяком случае, эти условия прекрасно работают как математический прием, и, кроме того, их можно обосновать с помощью несколько громоздких расчетов. Дело в том, что плотность состояний асимптотически в пределе больших квантовых чисел весьма нечувствительна к точному виду граничных условий. До тех пор пока мы не собираемся изучать поверхностные эффекты как таковые, циклические условия, несомненно, удобнее всех других.

ГЛАВА 2

КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ

Ибо такие хорошо упорядоченные движения и регулярные шаги хоть и не слышимы, но, будучи поняты, кажутся исполненными гармонии.

Томас Браун

§ 1. Динамика решетки

Простейшее твердое тело — это, по-видимому, твердый аргон. Он состоит из правильно расположенных нейтральных атомов с крепко связанными замкнутыми электронными оболочками. Эти атомы удерживаются вблизи друг друга силами Ван-дер-Ваальса, которые действуют в основном между ближайшими соседями в решетке. Физические процессы в таком кристалле связаны с тепловым движением атомов вблизи своих идеализированных положений равновесия.

Для простейшего описания такого движения используется *модель Эйнштейна*, согласно которой каждый атом колеблется подобно простому гармоническому осциллятору в потенциальной яме, образованной силами его взаимодействия с соседями. Эти силы никогда не образуют точно квадратичной ямы со сферической симметрией, но в среднем принятая аппроксимация все же разумна. При этом спектр возбуждений кристалла состоит из уровней, расположенных на расстоянии $\hbar\nu_E$ друг от друга, где ν_E — *эйнштейновская частота*, т. е. частота осцилляций каждого атома в своей потенциальной яме.

Модель Эйнштейна может быть полезна, если достаточен лишь очень грубый учет тепловых колебаний — особенно при относительно высоких температурах, когда предположение о независимости колебаний различных атомов оправдано. Сразу видно, однако, что если два или более атомов движутся в унисон, то силы между ними, стремящиеся возвратить эти атомы в положение равновесия, уменьшаются и, следовательно, квант энергии возбуждения будет несколько меньше. Существует тенденция к корреляции движений соседних атомов.

Чтобы получить спектр всей решетки, нужно задать локальные силы и полностью описать движение. Эта проблема была бы неразрешимой, если бы не существовало свойство трансляционной инвариантности решетки. Как показано в § 4 гл. 1, рассматриваемые возбуждения должны удовлетворять теореме Блоха. *Дина-*

мическая теория решетки представляет собой простейший пример применения математического аппарата, развитого в гл. 1.

Определим прежде всего *смещения решетки*: смещение s-го атома в $\boldsymbol{l}$-й элементарной ячейке из положения равновесия описывается вектором $\mathbf{u}_{s\boldsymbol{l}}$. Пусть этот атом имеет массу M_s. Тогда кинетическая энергия системы есть

$$\mathscr{E}_{\text{kin}} = \sum_{s\boldsymbol{l}} \frac{1}{2} M_s |\dot{\mathbf{u}}_{s\boldsymbol{l}}|^2. \tag{2.1}$$

Мы рассматриваем сейчас наиболее общий случай решетки с базисом и поэтому вводим индекс s, нумерующий атомы в элементарной ячейке.

Для написания потенциальной энергии нужно было бы задать межатомные силы. Однако можно предположить с полной общностью, что существует некоторая функция $\mathscr{V}(\mathbf{u}_{s\boldsymbol{l}})$, выражающая зависимость потенциальной энергии кристалла от координат всех атомов, или, что то же самое, от мгновенных смещений этих атомов из узлов равновесной решетки. Допустим далее, что эта функция достигает минимума, когда все векторы $\mathbf{u}_{s\boldsymbol{l}}$ обращаются в нуль. Действительно, можно ожидать, что расположение атомов в идеальной решетке отвечает устойчивому равновесию. Воспользуемся стандартной теорией малых колебаний и разложим функцию $\mathscr{V}$ вблизи положений равновесия в степенной ряд по декартовым компонентам $u^j_{s\boldsymbol{l}}$ вектора $\mathbf{u}_{s\boldsymbol{l}}$:

$$\mathscr{V} = \mathscr{V}_0 + \sum_{s\boldsymbol{l}j} u^j_{s\boldsymbol{l}} \left[\frac{\partial \mathscr{V}}{\partial u^j_{s\boldsymbol{l}}}\right]_0 + \frac{1}{2} \sum_{ss',\, \boldsymbol{ll}',\, jj'} u^j_{s\boldsymbol{l}} u^{j'}_{s'\boldsymbol{l}'} \left[\frac{\partial^2 \mathscr{V}}{\partial u^j_{s\boldsymbol{l}}\, \partial u^{j'}_{s'\boldsymbol{l}'}}\right]_0 + \ldots . \tag{2.2}$$

Постоянное слагаемое для наших целей интереса не представляет, а коэффициенты в линейном члене разложения должны быть равны нулю (мы находимся вблизи равновесия). Таким образом, первый существенный член квадратичен по смещениям — это так называемый *гармонический член*.

Зная функции (2.1) и (2.2) и пользуясь обычным лагранжевым формализмом классической механики, получаем уравнения движения

$$M_s \ddot{u}^j_{s\boldsymbol{l}} = -\sum_{s'\boldsymbol{l}'j'} \left[\frac{\partial^2 \mathscr{V}}{\partial u^j_{s\boldsymbol{l}}\, \partial u^{j'}_{s'\boldsymbol{l}'}}\right]_0 u^{j'}_{s'\boldsymbol{l}'}, \tag{2.3}$$

справедливые для всех узлов s в элементарной ячейке, для всех элементарных ячеек $\boldsymbol{l}$ в решетке и для каждой декартовой компоненты ($j = x, y, z$) вектора смещения.

Соотношение (2.3) представляет собой, разумеется, систему огромного числа связанных дифференциальных уравнений. Рас-

смотрим, однако, коэффициенты в правой части равенства. Положим

$$\left[\frac{\partial^2 \mathcal{V}^0}{\partial u^j_{sl}\,\partial u^{j'}_{s'l'}}\right]_0 \equiv \mathrm{G}^{jj'}_{sl;\,s'l'}. \tag{2.4}$$

Формально это компоненты тензора в декартовых осях; соответственно уравнение (2.3) можно записать в несколько более простой векторной форме

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{sl} = -\sum_{s'l'} \mathbf{G}_{sl;\,s'l'} \cdot \mathbf{u}_{s'l'}. \tag{2.5}$$

Это уравнение можно интерпретировать следующим образом: каждое слагаемое в сумме в правой части равенства представляет собой *силу, действующую на s-й атом в l-й ячейке, вызванную смещением* $\mathbf{u}_{s'l'}$ атома из узла s' ячейки l'. Можно было бы сразу написать это уравнение, коль скоро известны межатомные силы и, кроме того, известно, что в потенциальную энергию решетки дают вклад силы взаимодействия между парами атомов.

Однако независимо от физической интерпретации сил одно их свойство, безусловно, должно иметь место: силы не должны зависеть от абсолютного положения ячеек l и l' в решетке. Тензор $\mathbf{G}$ может зависеть только от относительного расположения ячеек

$$\mathbf{G}_{sl;\,s'l'} = \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}), \tag{2.6}$$

где

$$\mathbf{h} = l' - l.$$

Тогда уравнения (2.5) принимают вид

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{sl} = -\sum_{s'\mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}) \cdot \mathbf{u}_{s,\,l+\mathbf{h}}. \tag{2.7}$$

Эти уравнения записаны в форме, инвариантной относительно трансляций, что необходимо для справедливости теоремы Блоха. Действительно, замена, например, индекса l на l'' приводит просто к повторению того же набора уравнений. Предположим теперь, что мы нашли решение — набор функций, описывающих зависимость векторов $\mathbf{u}_{sl}$ от времени для любого значения индекса l. Эти функции должны удовлетворять условию Блоха (1.48) или (1.57). Существует волновой вектор $\mathbf{q}$ [1]), такой, что

$$\mathbf{u}_{sl}(t) = e^{i\mathbf{q}\cdot l}\mathbf{u}_{s,\,0}(t), \tag{2.8}$$

[1]) Мы применяем этот символ для обозначения волнового вектора волн в решетке и символ $\mathbf{k}$ для электронных волн. Оба эти вектора, разумеется, определены в одном и том же обратном пространстве.

где $\mathbf{u}_{s,0}(t)$ есть смещение в той ячейке, в которой было выбрано начало координат для векторов решетки $\boldsymbol{l}$. Заметим, что во всех ячейках атомы в узлах s движутся в одном и том же направлении и с той же амплитудой; только фазы колебаний меняются от ячейки к ячейке.

Для каждого решения динамических уравнений существует такой вектор $\mathbf{q}$, для которого условие (2.8) выполняется. Чтобы установить, какой именно волновой вектор соответствует данному решению, надо вернуться к уравнениям (2.7). Подставляя в них функции (2.8), получаем

$$M_s \ddot{\mathbf{u}}_{s,0} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}} = -\sum_{s'\mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}) \cdot \mathbf{u}_{s',0} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{h}} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}}, \tag{2.9}$$

На множитель $\exp(i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l})$ можно сократить. Чтобы отразить произвол в выборе начала координат, а также то обстоятельство, что мы рассматриваем решение с определенным значением вектора $\mathbf{q}$, напишем

$$\mathbf{u}_{s,0} = \mathbf{U}_{s,\mathbf{q}}. \tag{2.10}$$

Тогда имеем

$$M_s \ddot{\mathbf{U}}_{s,\mathbf{q}} = -\sum_{s'} \Big\{\sum_{\mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h})\, e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{h}}\Big\} \cdot \mathbf{U}_{s',\mathbf{q}} =$$

$$= -\sum_{s'} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{U}_{s',\mathbf{q}}, \tag{2.11}$$

где

$$\mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h})\, e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{h}} \tag{2.12}$$

есть фурье-образ силового тензора $\mathbf{G}$.

Новые уравнения (2.11) относительно легко решить. Все дело в том, что число их ограниченно. Пусть на каждую элементарную ячейку приходится n атомов, и пусть всего в решетке имеется N ячеек. Тогда первоначальная система (2.3) или (2.5) содержит $3nN$ уравнений (считаем отдельно уравнения для каждой из трех декартовых компонент векторов). В новую систему (2.11) входят только $3n$ уравнений — трехкомпонентное уравнение для каждого из n значений индекса s.

Мы имеем здесь очень яркий пример роли трансляционной инвариантности. Тождественность структуры всех элементарных ячеек приводит к тому, что для расчета движения всей системы надо иметь информацию лишь об одной из ячеек. Правда, желая найти решения для различных значений вектора $\mathbf{q}$ (а граничные условия «разрешают» точно N таких значений), мы должны каждый раз производить особый расчет. Практически, однако, бывает интересен только ограниченный набор таких решений, а остальные можно получить путем интерполяции.

Дальнейший расчет элементарен. Как и в обычной теории колебаний, мы предполагаем, что величина $\mathbf{U}_{s,\mathbf{q}}$ содержит временной множитель $\exp(ivt)$. Тогда дело сводится к решению системы $3n$ уравнений

$$\sum_{s',j'} \mathbf{G}\{_{ss'}^{jj'}(\mathbf{q}) - \nu^2 M_s \delta_{ss'}\delta_{jj'}\} U_{s',\mathbf{q}}^{j'} = 0 \qquad (2.13)$$

для компонент вектора $\mathbf{U}_{s,\mathbf{q}}$. Это есть задача на собственные значения; $3n$ решений ее получаются, если приравнять нулю детерминант матрицы, стоящей в фигурных скобках в левой части (2.13), и найти корни возникающего таким образом уравнения для ν^2. В самом деле, все, что мы делаем, сводится к нахождению $3n$ нормальных колебаний n атомов в элементарной ячейке в предположении, что их взаимодействие описывается силовым тензором $\mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q})$. Этот тензор отличается от исходного тензора межатомных сил $\mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h})$ и зависит от вектора $\mathbf{q}$. Для данных значений индексов s и s' в формуле для тензора $\mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q})$ суммируется взаимодействие *всех* атомов «типа s» — атомов в узлах s каждой элементарной ячейки — со *всеми* атомами в узлах s', причем принимаются во внимание фазовые соотношения.

§ 2. Свойства колебаний решетки

Чтобы понять свойства колебаний решетки, полезно изучить несколько простых случаев. Простейший из них — это случай *линейной цепочки*. Пусть мы имеем одномерную «решетку», в которой на каждую элементарную ячейку приходится один атом и взаимодействуют лишь ближайшие соседи. Уравнения движения легко выписать явно. Потенциальная энергия [ср. (2.2)] в данном случае имеет вид

$$\mathscr{V} = \sum_l \frac{1}{2}\alpha (u_l - u_{l+a})^2, \qquad (2.14)$$

где α — силовая постоянная. Уравнения движения [ср. (2.5)] будут

$$M\ddot{u}_l = -\alpha(2u_l - u_{l+a} - u_{l-a}). \qquad (2.15)$$

Подстановкой

$$u_l = U_q e^{iql} \qquad (2.16)$$

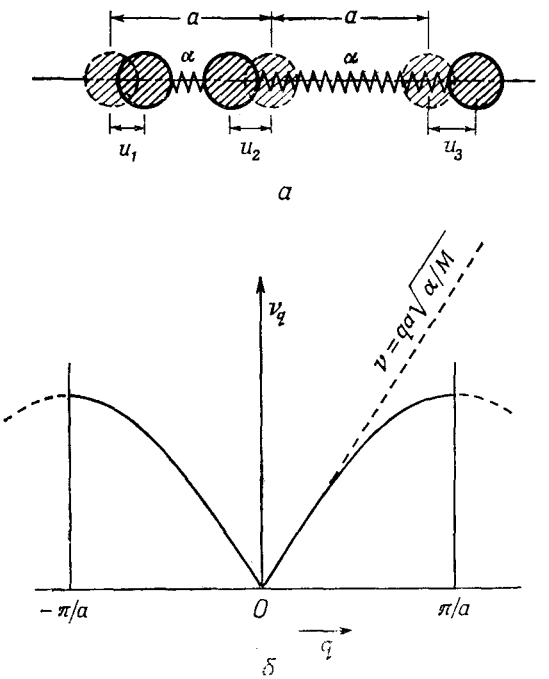
они преобразуются в аналог уравнений (2.11):

$$M\ddot{U}_q = -(2\alpha - \alpha e^{iqa} - \alpha e^{-iqa}) U_q = -2\alpha(1 - \cos qa) U_q. \qquad (2.17)$$

Здесь a обозначает расстояние между атомами в цепочке (фиг. 16). Мы получили уравнение простого гармонического осциллятора с частотой

$$\nu_q = \sqrt{\frac{\alpha}{M}}\, 2 \sin\left(\frac{qa}{2}\right). \tag{2.18}$$

Этот хорошо известный результат иллюстрирует многие особенности теории.



Фиг. 16. Частоты колебаний линейной цепочки.

1. Все возможные колебания можно получить, перебирая числа q из интервала

$$-\frac{\pi}{a} < q \leqslant \frac{\pi}{a}. \tag{2.19}$$

Этот интервал совпадает с зоной Бриллюэна для нашего случая. Все значения q, лежащие вне указанного интервала, приводят просто к повторению уже известных движений:

$$u_l = Ue^{i(q+g)l} \equiv Ue^{iql}. \tag{2.20}$$

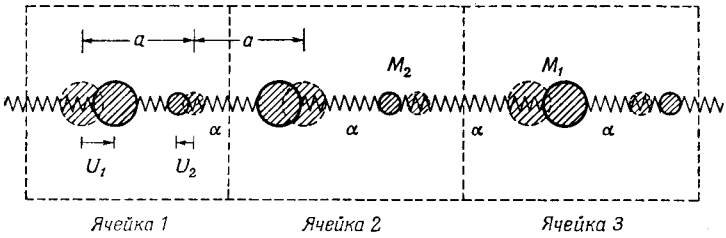
Рассмотрение волновых векторов вне зоны Бриллюэна было бы здесь совершенно неестественным (хотя и не бессмысленным!). Если бы мы пользовались значениями $|\mathbf{q}|$, превосходящими π/a, мы получали бы правильные результаты. Частота ν_q, согласно формуле (2.18), есть периодическая функция q. Поэтому всем значениям числа q, которые приводятся к одной и той же точке в зоне Бриллюэна, отвечает одинаковая частота.

Всего имеется точно N различных решений, соответствующих N разрешенным значениям числа q в зоне Бриллюэна. Это согласуется с числом степеней свободы исходной решетки (равным N).

2. Для малых значений q (т. е. при $qa \ll 1$)

$$\nu_q \sim \sqrt{\frac{\alpha}{M}}\, aq. \tag{2.21}$$

Пропорциональность частоты волновому числу аналогична хорошо известному свойству обычных упругих волн в сплошной среде. Если длина волны возмущения гораздо больше постоянной решетки, то цепочка атомов ведет себя подобно «тяжелой упругой струне» в классической механике.



Фиг. 17. Двухатомная линейная цепочка.

При больших значениях q, однако, скорость волны не остается постоянной. При $q = \pi/a$, т. е. когда длина волны равна $2a$, функция ν_q имеет горизонтальную касательную. В этом отклонении от линейной зависимости проявляется свойство, называемое *дисперсией*.

Рассмотрим теперь более сложный случай: линейную цепочку атомов, расположенных на одном и том же расстоянии друг от друга, с такими же силовыми постоянными, как и прежде, но с двумя различными чередующимися массами M_1 и M_2 (фиг. 17). Теперь каждая элементарная ячейка содержит два атома. Уравнения, аналогичные системе (2.11), имеют несколько более сложный вид, чем в случае (2.17):

$$\begin{aligned} M_1\ddot{U}_1 &= -2\alpha U_1 + 2\alpha \cos qa \cdot U_2, \\ M_2\ddot{U}_2 &= -2\alpha U_2 + 2\alpha \cos qa \cdot U_1. \end{aligned} \tag{2.22}$$

Чтобы найти частоту ν, надо решить детерминантное уравнение

$$\begin{vmatrix} 2\alpha - M_1\nu^2 & -2\alpha\cos qa \\ -2\alpha\cos qa & 2\alpha - M_2\nu^2 \end{vmatrix} = 0, \tag{2.23}$$

которое имеет два корня

$$\nu_\pm^2 = \alpha\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right) \pm \alpha\sqrt{\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{M_1 M_2}}. \tag{2.24}$$

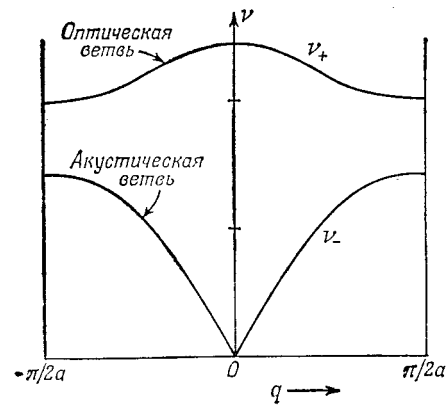
Если графически представить зависимость этих двух корней от q, то получатся кривые, изображенные на фиг. 18.

Как и в случае одноатомной цепочки, имеется корень ν_-, который вблизи точки $q = 0$ становится пропорциональным q. Соответствующее колебание называется *акустическим*, так как оно аналогично длинноволновому колебанию цепочки, рассматриваемой как упругий континуум. В качестве упражнения читателю представляется возможность показать, что таким путем получается обычное выражение скорости звука в рассматриваемой среде.

Есть, однако, еще одна ветвь ν_+. Вблизи $q = 0$ соответствующая частота есть

$$\nu_+^2 \sim 2\alpha\left(\frac{1}{M_1}+\frac{1}{M_2}\right). \tag{2.25}$$

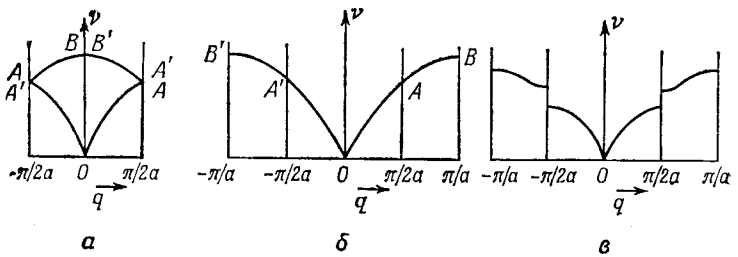
Эта ветвь значительно удалена от акустической, однако при увеличении q часто́ты обеих ветвей стремятся сблизиться. Соответствующее колебание называется *оптическим*. Нетрудно проверить, что при $q = 0$ подрешетки легких и тяжелых атомов движутся без деформаций в противоположных направлениях. Иначе говоря, двухатомная молекула в каждой ячейке колеблется так, как если бы она была независима от своих соседей. Если, как это бывает в случае ионных кристаллов, атомы разного типа имеют электрический заряд противоположного знака, то возникает оптически активный осциллирующий дипольный момент.



Фиг. 18. Частоты колебаний двухатомной цепочки.

Интересно изучить переход от одноатомной цепочки (см. фиг. 16) к двухатомной (см. фиг. 18). Начнем с первого случая. Пусть мы выбрали элементарную ячейку так, что она содержит

два атома, и пренебрегли тем фактом, что массы их тождественны. Тогда легко показать, что оптическая и акустическая ветви соединяются в точке $q = \pi/2a$, что изображено на фиг. 19, *а*. При сравнении с фиг. 16 может показаться, что число типов колебаний удвоилось. Однако, удваивая длину элементарной ячейки, мы, очевидно, уменьшили вдвое размеры зоны Бриллюэна. С помощью трансляции на расстояние π/a (т. е. на вектор обратной решетки сдвоенной ячейки) мы можем развернуть фиг. 19, *а* и получить из нее фиг. 19, *б*. «Акустическая» и «оптическая» ветви при этом непрерывно переходят друг в друга. Таким образом, размеры приведенной зоны на фиг. 19, *а* безосновательно уменьшены вдвое по сравнению с тем, что должно быть на самом деле.



Фиг. 19. Частоты колебаний.

а — одноатомной линейной цепочки, рассматриваемой как двухатомная; *б* — одноатомной линейной цепочки (показаны границы зоны); *в* — двухатомной линейной цепочки, рассматриваемой как одноатомная.

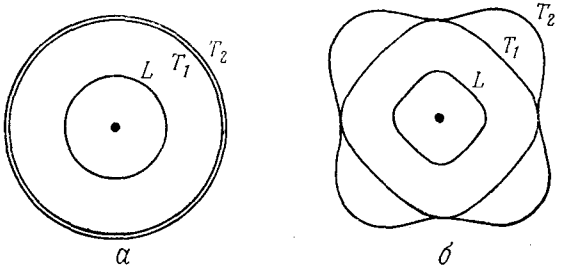
То же самое можно выразить и иначе. Поочередное изменение масс атомов в цепочке приводит к появлению в точках $\pm \pi/2a$ новых границ зоны. При переходе через эти границы частота более не меняется непрерывно; возникает щель. Это можно было бы проиллюстрировать с помощью фиг. 19, *в* — другой способ описания двухатомной цепочки. В гл. 3 мы будем часто сталкиваться с этим явлением.

Следующий случай, который мы рассмотрим, — это двух- или трехмерная решетка Бравэ при учете взаимодействия с ближайшими соседями. При этом, однако, уравнения становятся слишком громоздкими и получить общее решение трудно. Каждое измерение увеличивает на единицу число декартовых компонент вектора смещения. Поэтому в трехмерном случае приходится решать кубическое уравнение для ν^2.

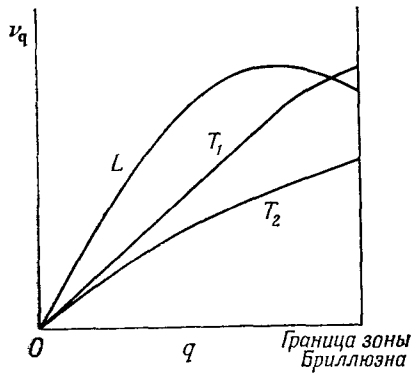
Физический смысл этих трех корней можно выяснить, исследуя предельный случай длинных волн. При этом рассматривается по существу упругий континуум, внутренняя структура которого столь мелкомасштабна, что она не оказывает заметного влияния на свойства длинноволновых колебаний. Хорошо известно, что

в таком континууме могут распространяться три различных типа акустических волн, обладающих различными скоростями.

Основное различие между этими тремя *акустическими колебаниями* состоит в типе их *поляризации*. Например, в случае изотропной среды одно из колебаний (волн) поляризовано *продольно* — вектор смещения каждого атома параллелен направлению распространения волны. Два других колебания распространяются с одинаковой скоростью и поляризованы *поперечно* — атомы движутся в плоскости, перпендикулярной волновому вектору. Продольная волна, вообще говоря, имеет бо́льшую скорость, чем поперечные; соответственно поверхности постоянной частоты в $\mathbf{q}$-пространстве имеют вид, подобный изображенному на фиг. 20, *а*.



Фиг. 20. Поверхности постоянной частоты.
а — для изотропной среды; *б* — для реального кристалла.

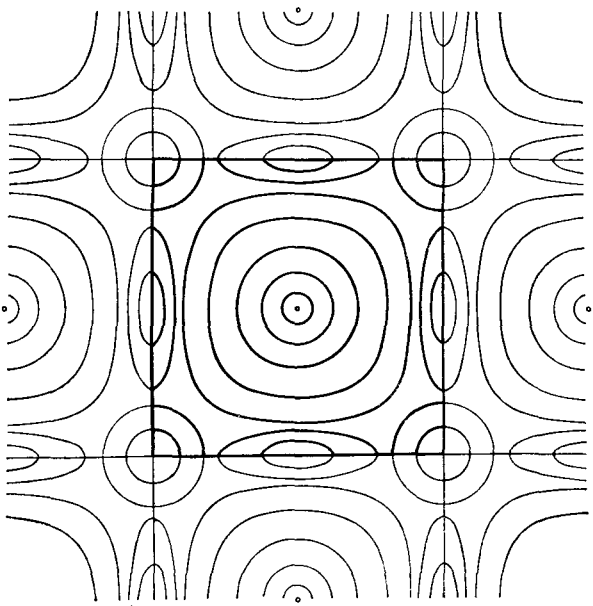


Фиг. 21. Дисперсия колебаний решетки в данном направлении.

Макроскопические упругие свойства кристаллических твердых тел обычно оказываются анизотропными, и потому описанная выше простая картина может ввести в заблуждение. Скорость распространения волн данного типа зависит от направления. Поэтому (см. фиг. 20, *б*) форма поверхностей постоянной частоты для поперечной ветви может быть очень далека от сферической. Поперечные колебания, если исключить некоторые специальные симметричные направления распространения, становятся невырожденными, так что соответствующие им поверхности постоянной частоты могут пересекаться сложным образом. Формальное

разложение колебаний на поперечные и продольные оказывается при этом несколько условным, поскольку фактически в такой среде вектор поляризации [определяющий направление вектора $\mathbf{U_q}$; см. (2.11) и (2.13)] не направлен строго параллельно или строго перпендикулярно вектору $\mathbf{q}$.

Таковы свойства длинноволновых колебаний решетки. Если направление вектора $\mathbf{q}$ задано, то между частотой ν и волновым числом q должна существовать функциональная зависимость, схематически изображенная на фиг. 21; эта зависимость линейна в окрестности точки $q = 0$, причем наклон прямой линии равен



Фиг. 22. Одна из ветвей функции $\nu_{\mathbf{q}}$ в схеме повторяющихся зон.

соответствующей макроскопической скорости звука. При увеличении q, однако, мы приближаемся к границе зоны Бриллюэна и возникает дисперсия.

При этом точный вид функции $\nu_{\mathbf{q}}$ сильно усложняется. Вообще говоря, кривые $\nu_{\mathbf{q}}$ наклоняются так же, как и в линейном случае, но точка с горизонтальной касательной может и не достигаться. Единственное правило состоит здесь в том, что все корни $\nu_{\mathbf{q}}$ должны быть непрерывными функциями вектора $\mathbf{q}$ в обратном пространстве, периодическими с периодом обратной решетки. Это следует из рассмотрения выражений (2.8) и (2.12). Как и в линейном случае, если $\mathbf{g}$ есть вектор обратной решетки,

то решения с волновым вектором $\mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{g}$ тождественны решениям с волновым вектором $\mathbf{q}$. Таким образом, функция $\nu_{\mathbf{q}}$ периодична с периодом $\mathbf{g}$. Эта функция непрерывна в $\mathbf{q}$-пространстве, ибо она представляет собой решение задачи на собственные значения, причем матрица соответствующих уравнений симметрична, а коэффициенты суть непрерывные и периодические функции вектора $\mathbf{q}$.

Сказанное означает, что, когда мы продолжаем диаграмму типа фиг. 20, *б* за пределы одной зоны, должна получиться картина, подобная изображенной на фиг. 22. Такие диаграммы можно рассчитать, зная силовые постоянные, но практически обычно определяют дисперсионные кривые для различных направлений по данным о дифракции нейтронов или рентгеновских лучей (см. § 8 настоящей главы) и затем пытаются подобрать подходящие атомные силовые постоянные.

В более сложном случае нескольких трехмерных решеток с базисом в дополнение к описанным ветвям появляются еще поперечные и продольные оптические колебания и отвечающие им дисперсионные кривые и поверхности постоянной энергии. Все эти случаи в принципе охватываются нашим общим уравнением (2.13).

§ 3. Решеточные суммы

Эквивалентность (в предельном случае длинных волн) нормальных колебаний решетки и упругих волн в макроскопической сплошной среде открывает удобный путь для установления связи между атомными силовыми постоянными, с одной стороны, и наблюдаемыми упругими постоянными твердых тел — с другой. Принципиально эта программа относительно проста, но практическое осуществление ее может потребовать трудоемких расчетов.

Возникающие трудности обусловлены одной главной причиной. Мы легко увидим ее, рассмотрев довольно часто встречающийся случай, когда межатомные силы хорошо известны. Это случай ионных кристаллов, в которых связь возникает главным образом благодаря кулоновским силам, действующим между противоположно заряженными ионами. Полная электростатическая энергия системы ионов, расположенных, скажем, в точках $\mathbf{R}_i$, дается выражением

$$\mathscr{E} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\pm e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}, \tag{2.26}$$

причем выбор знака в (2.26) зависит от того, совпадают или нет знаки зарядов, расположенных в точках $\mathbf{R}_i$ и $\mathbf{R}_j$.

Выражение (2.26) можно переписать в виде

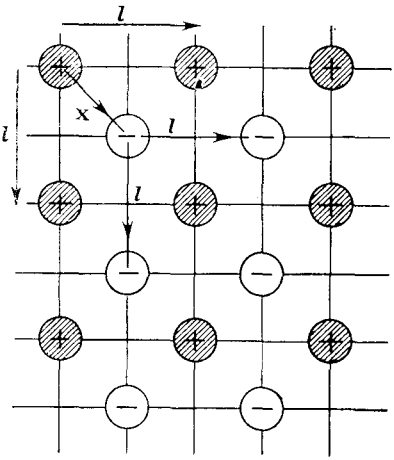
$$\mathscr{E} = -\frac{1}{2} N\alpha \frac{e^2}{a}, \tag{2.27}$$

где a — постоянная решетки и коэффициент α (безразмерный) зависит от расположения положительных и отрицательных ионов в решетке. Этот коэффициент, называемый *постоянной Маделунга*, представляет, таким образом, известный интерес как параметр, характеризующий данный тип кристаллической структуры безотносительно к размерам элементарной ячейки.

Пусть, например, ионный кристалл состоит из двух подрешеток (фиг. 23) — подрешетки положительных ионов, расположенных в узлах $\boldsymbol{l}$, и подрешетки отрицательных ионов в узлах $\boldsymbol{l} + \mathbf{x}$. Тогда задача состоит в том, чтобы вычислить сумму

$$\alpha = a \sum_{\boldsymbol{l}} \left\{ \frac{1}{|\boldsymbol{l}|} - \frac{1}{|\boldsymbol{l}+\mathbf{x}|} \right\} \qquad (2.28)$$

(в первом члене исключается слагаемое с $\boldsymbol{l} = 0$). Беда, однако, в том, что отдельно первая и вторая суммы в правой части (2.28) расходятся: в области радиуса l имеется по порядку величины l^2 слагаемых в каждой из этих сумм.



Фиг. 23.

Весь ряд в целом условно сходится, однако сходимость оказывается очень медленной. Задача о вычислении таких сумм весьма сложна. Самый лучший прямой метод расчета был предложен Эвьеном. В этом методе рассматривается последовательность расширяющихся оболочек с центром в начале координат, причем каждая такая оболочка выбирается электрически нейтральной.

Рассмотренная только что трудность возникает не только при расчете энергии связи. Мы встречаемся с ней и при вычислении величин типа, например, (2.12) — фурье-образа тензора межатомных сил. Здесь вновь имеется сумма по всем узлам решетки, и сходимость ее в случае кулоновских сил оказывается медленной. Любая попытка рассчитать динамические свойства решетки ионного кристалла наталкивается на ту же проблему.

Существует очень изящная процедура, известная как *метод Эвальда*, с помощью которой указанную проблему можно решить. Возможно, это просто трюк, а не один из основных методов в теории твердых тел, но этот трюк столь красив, что ради него стоит несколько отступить от темы. Он иллюстрирует также некоторые черты теории периодических функций в решетке.

Прежде всего рассмотрим функцию

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l} e^{-|l-\mathbf{r}|^2\rho^2} = F(\mathbf{r}, \rho). \tag{2.29}$$

Это есть периодическая функция $\mathbf{r}$ с периодом решетки. Следовательно, ее можно разложить в ряд Фурье по образцу (1.15):

$$F(\mathbf{r}, \rho) = \sum_{\mathbf{g}} F_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}, \tag{2.30}$$

где, как и в формуле (1.22),

$$F_{\mathbf{g}} = \frac{1}{V} \int \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum e^{-|l-\mathbf{r}|^2\rho^2} e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}, \tag{2.31}$$

причем интегрирование ведется по всему кристаллу.

Введем теперь в каждый член ряда множитель $\exp(i\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l}) = 1$. Тогда

$$F_{\mathbf{g}} = \frac{1}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l} \int e^{-|l-\mathbf{r}|^2\rho^2} e^{-i\mathbf{g}\cdot(\mathbf{r}-l)}\, d\mathbf{r} =$$

$$= \frac{N}{V} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int e^{-r^2\rho^2 - i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}. \tag{2.32}$$

Действительно, все члены суммы здесь одинаковы: подынтегральные выражения отличаются лишь выбором начала координат в различных точках $\boldsymbol{l}$ в кристалле; интеграл быстро сходится, и все узлы эквивалентны.

Интеграл в формуле (2.32) легко вычислить. Он равен

$$F_{\mathbf{g}} = \frac{2\pi}{v_c} \frac{1}{\rho^3} e^{-g^2/4\rho^2}. \tag{2.33}$$

Подставляя это выражение в формулы (2.29) и (2.30), находим соотношение, известное в чистой математике как *преобразование тэта-функции* (в математике оно обычно доказывается для простой кубической решетки; наш результат более общий):

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{l} e^{-|l-\mathbf{r}|^2\rho^2} = \frac{2\pi}{v_c} \sum_{\mathbf{g}} \frac{1}{\rho^3} e^{-g^2/4\rho^2} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}. \tag{2.34}$$

Рассмотрим теперь тождество

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-z^2\rho^2}\, d\rho = \frac{1}{|z|}. \tag{2.35}$$

Применяя его к левой части равенства (2.34), имеем

$$\sum_{l} \frac{1}{|l-\mathbf{r}|} = \sum_{l} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-|l-\mathbf{r}|^2\rho^2}\, d\rho. \tag{2.36}$$

Разобьем интервал интегрирования по переменной ρ на две части некоторой произвольной точкой G и заменим подынтегральное выражение в первой части в соответствии с равенством (2.34):

$$\sum_{\boldsymbol{l}} \frac{1}{|\boldsymbol{l}-\mathbf{r}|} = \frac{2\pi}{v_c} \int_0^G \sum_{\mathbf{g}} \frac{1}{\rho^3} e^{-g^2/4\rho^2} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}\, d\rho + \sum_{\boldsymbol{l}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_G^\infty e^{-|\boldsymbol{l}-\mathbf{r}|^2\rho^2}\, d\rho =$$

$$= \frac{\pi}{v_c} \frac{1}{G^2} \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2/4G^2} + \sum_{\boldsymbol{l}} \frac{1}{|\boldsymbol{l}-\mathbf{r}|} \operatorname{erfc}\{G|\boldsymbol{l}-\mathbf{r}|\}. \quad (2.37)$$

Здесь второе слагаемое содержит *дополнительную функцию ошибок* (erfc), которая быстро стремится к нулю при больших значениях аргумента.

Задача заключается в том, чтобы выбрать такое значение G, при котором как ряд по $\boldsymbol{l}$, так и ряд по $\mathbf{g}$ быстро сходятся; легко видеть, что оба ряда сходятся гораздо лучше, чем исходный ряд (2.36). Говоря «физически», дело обстоит так, как если бы мы помещали заряд в точку $\mathbf{r}$ в два этапа. Сначала мы образуем сферически симметричное гауссовское распределение заряда, плотность которого на расстоянии z от центра пропорциональна $\exp(-G^2z^2)$. Точечные заряды в узлах решетки на далеких расстояниях будут взаимодействовать с таким заряженным облаком по законам электростатики, что и приведет к первому слагаемому в (2.37). Затем мы уточняем наш расчет, помещая точечный заряд в точку $\mathbf{r}$ и вычитая гауссовское распределение заряда. Будучи нейтральным, такое образование на далеких расстояниях взаимодействует с решеткой весьма слабо, однако дает существенный вклад в быстро сходящуюся сумму по соседним узлам решетки.

Но на этом история еще не заканчивается, так как все слагаемые в приведенной выше сумме положительны, а при $\mathbf{r} = 0$ она содержит слагаемое, связанное с влиянием заряда, помещенного в начале координат, на самого себя. Это проявляется как расходимость в точке $\mathbf{r} = 0$ слагаемого с $\boldsymbol{l} = 0$ во второй сумме. Вычтем величину $1/r$ из ряда в левой части равенства. Это эквивалентно устранению первого члена в сумме по $\boldsymbol{l}$ в правой части и замене его в пределе при $r \to 0$ на

$$\frac{1}{r}\operatorname{erfc} Gr - \frac{1}{r} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{r} \left\{ \int_{Gr}^\infty e^{-z^2}\, dz - \frac{\sqrt{\pi}}{2} \right\} =$$

$$= -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{r} \int_0^{Gr} e^{-z^2} dz \to -\frac{2G}{\sqrt{\pi}}. \quad (2.38)$$

Таким образом,

$$\sum_{\boldsymbol{l}\neq 0} \frac{1}{|\boldsymbol{l}|} = \frac{\pi}{v_c} \frac{1}{G^2} \sum_{\mathbf{g}} \frac{e^{-g^2/4G^2}}{g^2/4G^2} + \sum_{\boldsymbol{l}\neq 0} \frac{1}{|\boldsymbol{l}|} \operatorname{erfc}\{G|\boldsymbol{l}|\} - \frac{2G}{\sqrt{\pi}}. \quad (2.39)$$

Выражения (2.37) и (2.39) содержат еще одну сингулярность: расходится член с $\mathbf{g} = 0$. Однако, переходя к вычислению постоянной Маделунга (2.28), мы вычитаем один ряд из другого, и эти сингулярности взаимно уничтожаются. Это обстоятельство означает просто, что средний потенциал каждой подрешетки, вычисляемый отдельно, был бы бесконечен, но полный заряд всего кристалла равен нулю.

Таким образом, выполненное преобразование имеет и некоторый физический смысл. Рассмотрим теперь более сложный случай. Пусть при данном колебании решетки в каждом узле возникает дипольный момент

$$\mathbf{p}(l) = \mathbf{p} e^{i\mathbf{q}\cdot l}. \tag{2.40}$$

Кулоновское поле, соответствующее распределению заряда в точке $\mathbf{r}$, дается простой формулой электростатики: оно представляет собой градиент потенциала, созданного диполями

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \nabla \left\{ \sum_l \mathbf{p}(l) \cdot \nabla \left(\frac{1}{|l-\mathbf{r}|} \right) \right\} = \nabla (\mathbf{p}\cdot\nabla) \left\{ \sum_l \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot l}}{|l-\mathbf{r}|} \right\}. \tag{2.41}$$

Получившаяся сумма по узлам решетки есть лишь несколько усложненный вариант суммы (2.36). Эту сумму можно вычислить в точности так же, как мы вычисляли выше для частного случая с вектором $\mathbf{q} = 0$. В результате получаем выражение

$$\sum_l \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot l}}{|l-\mathbf{r}|} = \frac{\pi}{v_c} \frac{1}{G^2} \sum_{\mathbf{g}} \frac{e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{g})\,\mathbf{r}_e - |\mathbf{q}+\mathbf{g}|^2/4G^2}}{|\mathbf{q}+\mathbf{g}|^2/4G^2} + \sum_l \frac{e^{i\mathbf{q}\cdot l}}{|l-\mathbf{r}|} \operatorname{erfc}\{G|l-\mathbf{r}|\}, \tag{2.42}$$

которое можно дифференцировать почленно в соответствии с формулой (2.41). Мы имеем здесь фактически те же формулы, что и при расчете коэффициентов силового тензора (2.12), если принять, что между ионами действуют кулоновские силы.

Рассмотрим вклад в электрическое поле от члена в первой сумме с вектором $\mathbf{g} = 0$:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{v_c} e^{-q^2/4G^2} \frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{q}}{q^2} \mathbf{q}. \tag{2.43}$$

За исключением множителя $\exp(-q^2/4G^2)$, это есть макроскопическое электрическое поле $\bar{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$, связанное с макроскопической волной поляризации

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}) = \mathbf{p} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \tag{2.44}$$

в кристалле, рассматриваемом как сплошная среда. Таким образом, выражение (2.41) можно переписать в виде

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \bar{\mathbf{E}}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi}{v_c} (1 - e^{-q^2/4G^2}) \frac{(\mathbf{p}\cdot\mathbf{q})}{q^2} \mathbf{q} + \sum_{\mathbf{g}\neq 0} \{\ \} + \sum_l \{\ \}. \tag{2.45}$$

Мы не будем затруднять себя выписыванием всех членов в суммах по $\mathbf{g}$ и по l, а просто заметим, что эти суммы быстро сходятся [исключая окрестность точки $\mathbf{r} = 0$, где можно воспользоваться приемом, примененным при выводе формулы (2.39) для устранения собственной энергии диполя в начале координат]. В полученном выражении явно выделено макроскопическое поле $\bar{\mathbf{E}}(\mathbf{r})$, которое плохо ведет себя вблизи точки $\mathbf{q} = 0$; остающиеся члены быстро сходятся для всех значений вектора $\mathbf{q}$ и однозначно определяют локальное поле (см. § 2 гл. 8).

Это локальное поле играет важную роль в динамике решетки ионного кристалла, так как оно способно поляризовать сами ионы. Возникающие при этом индуцированные диполи в свою очередь дают вклад в силы, действующие на ионы. Их надо учитывать при составлении эффективного силового тензора (2.4): центральное парное взаимодействие между точечными зарядами оказывается недостаточным для описания экспериментальных данных. Начиная с этого пункта теории, формулы выглядят довольно сложно, хотя и выводятся для простой физической модели. В рамках последней каждый ион заменяется массивной «сердцевиной» с зарядом, равным, например, e^+, которая взаимодействует с лишенной массы «оболочкой» валентных электронов с зарядом e^-. В такой *оболочечной модели* различные заряды и силовые постоянные представляют собой нечто большее, чем просто удобные подгоночные параметры, используемые для согласования спектра колебаний решетки с экспериментальными данными: они отражают фактическое существование в кристалле сил *нецентрального* и многочастичного типа.

В ковалентных или металлических кристаллах сходимость решеточных сумм легко обеспечивается за счет сильного экранирования дальнодействующих кулоновских полей положительных ионов валентными электронами (см. гл. 5). Однако расчет спектра колебаний здесь усложняется из-за других типов многочастичных сил. К числу их относятся, например, силы сопротивления изгибу ковалентных связей (§ 2 гл. 4) или сжатию газа электронов проводимости (§ 11 гл. 6). Для непроводящих кристаллов необходимо также принять во внимание динамическую связь электромагнитного поля с полярными колебаниями решетки, приводящую к образованию *поляритонов* (§ 3 гл. 8).

§ 4. Удельная теплоемкость решетки

Основное следствие из факта существования колебаний решетки состоит в возможности их теплового возбуждения, что проявляется как вклад в теплоемкость твердого тела. Чтобы вычислить ее, надо явно ввести вместо классических координат $\mathbf{u}_{sl}$ и соответствующих им импульсов квантовомеханические операторы. Все содержа-

ние § 1 настоящей главы сводится к утверждению, что с помощью канонического преобразования вместо этих координат можно ввести новые переменные, описывающие систему независимых гармонических осцилляторов. Отсюда явствует, что рассматриваемые возбуждения должны подчиняться статистике Бозе — Эйнштейна: нормальному колебанию можно сообщить любое число квантов энергии $\hbar\nu_{\mathbf{q}}$, где $\nu_{\mathbf{q}}$ — соответствующая классическая частота.

Статистическая механика в этом случае утверждает, что в среднем имеется

$$\bar{n}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{e^{\hbar\nu_{\mathbf{q}}/kT} - 1} \tag{2.46}$$

квантов на колебания $\mathbf{q}$-го типа; соответствующий вклад в энергию есть

$$\bar{\mathscr{E}}_{\mathbf{q}} = \left(\bar{n}_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}\right)\hbar\nu_{\mathbf{q}}. \tag{2.47}$$

Здесь учитывается и энергия нулевых колебаний, которую в дальнейшем будем опускать. Таким образом, средняя энергия всей системы дается выражением

$$\bar{\mathscr{E}} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar\nu_{\mathbf{q}}}{e^{\hbar\nu_{\mathbf{q}}/kT} - 1}, \tag{2.48}$$

где суммирование ведется по всем типам колебаний (т. е. не только по всем различным волновым векторам, но и по всем поляризациям).

Поскольку $\mathbf{q}$-векторы распределены в обратном пространстве с плотностью $V/8\pi^3$, эту сумму можно записать в виде интеграла; наконец, удельную теплоемкость можно вычислить, дифференцируя полученный интеграл по температуре:

$$C_V = \frac{1}{V}\frac{\partial\bar{\mathscr{E}}}{\partial T} = \frac{1}{kT^2}\frac{1}{8\pi^3}\sum_{\text{По поляризации}}\int\int\int \frac{(\hbar\nu_{\mathbf{q}})^2 e^{\hbar\nu_{\mathbf{q}}/kT}}{(e^{\hbar\nu_{\mathbf{q}}/kT} - 1)^2} d^3q. \tag{2.49}$$

Это выражение можно формально упростить, введя *спектральную плотность колебаний решетки* $\mathscr{D}(\nu)\,d\nu$. По определению, величина $\mathscr{D}(\nu)\,d\nu$ есть доля общего числа колебаний, приходящаяся на интервал частот от ν до $\nu + d\nu$. В случае структуры с n атомами в элементарной ячейке всего имеется $3nN$ колебаний. Таким образом,

$$C_V = 3nNk\int \frac{(\hbar\nu/kT)^2 e^{\hbar\nu/kT}}{(e^{\hbar\nu/kT} - 1)^2}\mathscr{D}(\nu)\,d\nu. \tag{2.50}$$

При этом, однако, вся задача просто переносится на вычисление функции $\mathscr{D}(\nu)$, которое может потребовать полного решения

динамических уравнений, описывающих колебания решетки. Грубо приближенную формулу можно получить в следующих предположениях:

1. Будем учитывать лишь акустические колебания, причем допустим, что они характеризуются одинаковой скоростью звука:

$$\nu_{\mathbf{q}} = sq. \tag{2.51}$$

2. Зону Бриллюэна, в пределах которой находятся разрешенные значения вектора $\mathbf{q}$, заменим сферой того же объема в обратном пространстве.

Второе предположение означает, что существует максимальное волновое число для колебаний решетки, так называемое *дебаевское волновое число* q_D. *Дебаевская сфера* аппроксимирует зону Бриллюэна. Радиус сферы легко найти, замечая, что она должна содержать точно N точек при плотности их в $\mathbf{q}$-пространстве, равной $V/8\pi^3$. Соответственно должно быть

$$N = \frac{V}{8\pi^3}\frac{4}{3}\pi q_D^3, \tag{2.52}$$

т. е.

$$q_D = \left(\frac{6\pi^2}{v_c}\right)^{1/3}. \tag{2.53}$$

Подобная аппроксимация часто применяется и в прямой решетке, ячейка Вигнера — Зейтца заменяется *сферой Вигнера — Зейтца* с радиусом r_s и с тем же объемом

$$\frac{4}{3}\pi r_s^3 = v_c. \tag{2.54}$$

Следовательно,

$$q_D = \left(\frac{9\pi}{2}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s}, \quad \lambda_D = \frac{2\pi}{q_D} \sim 2{,}6r_s. \tag{2.55}$$

Другими словами, *граничная длина волны* акустического типа лишь немного больше среднего диаметра элементарной ячейки. В решетке не могут распространяться волны с более короткой длиной волны.

С учетом двух указанных допущений спектральная плотность принимает вид

$$\mathscr{D}(\nu)\,d\nu = \frac{4\pi q^2 dq}{{}^4/_3\pi q_D^3} = \frac{3\nu^2}{\nu_D^3}\,d\nu, \tag{2.56}$$

где $\nu_D = sq_D$ есть *дебаевская частота*. Формула для удельной теплоемкости будет

$$C_V = 3Nk\int_0^{\nu_D}\frac{(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}\frac{3\nu^2}{\nu_D^3}\,d\nu = 3Nk\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 3\int_0^{\Theta/T}\frac{z^4 e^z}{(e^z-1)^2}\,dz. \tag{2.57}$$

Мы положили здесь $z = \hbar\nu/kT$ и

$$k\Theta = \hbar\nu_D. \tag{2.58}$$

Последнее равенство дает определение *температуры Дебая* Θ.

Выражение (2.57) и есть знаменитый *закон Дебая для теплоемкости* (фиг. 24). Оно имеет очень простую структуру.

1. Когда отношение T/Θ велико, верхний предел интеграла мал и подынтегральное выражение можно разложить в ряд по степеням z. В результате получаем

$$\int_0^{\Theta/T} \frac{z^4}{z^2}\, dz = \frac{1}{3}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^3. \tag{2.59}$$

Соответственно

$$C_V = 3Nk. \tag{2.60}$$

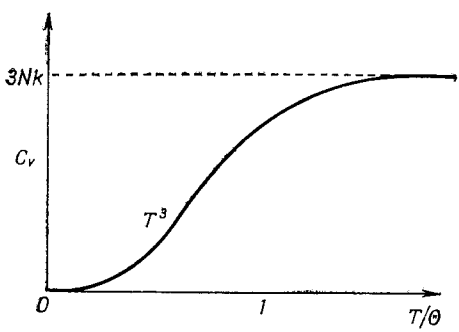
Это есть *закон Дюлонга и Пти*.

2. При низких температурах верхний предел интеграла во всех практически интересных случаях можно устремить к бесконечности. Тогда интеграл стремится к постоянной $4\pi^4/15$ и

$$C_V \sim \frac{12\pi^4}{5} Nk \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \tag{2.61}$$

Это есть хорошо известный *кубичный закон* (T^3) *теплоемкости*, справедливый при низких температурах.

Формула Дебая оправдывается для большинства твердых тел, а температура Дебая табулируется как физический параметр вещества. Она дает наиболее удобный в динамической теории решетки масштаб температуры: величина $k\Theta$ представляет максимальный квант энергии, способный возбудить колебания решетки. Кроме того, температура Θ связана со средней скоростью звука в кристалле соотношением

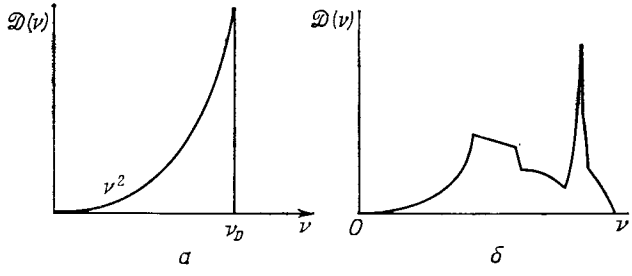


Фиг. 24. Закон Дебая для теплоемкости.

$$k\Theta = hq_D s. \tag{2.62}$$

Тем не менее при выводе формулы (2.57) были сделаны самые радикальные упрощения. Был принят очень специальный вид спектральной плотности колебаний решетки (фиг. 25, *а*). Соотношение $\mathscr{D}(\nu) \sim \nu^2$ должно выполняться вблизи точки $\nu = 0$, когда материал ведет себя как упругий континуум, но резкий

обрыв спектра на частоте ν_D не обоснован. Более точные расчеты (результаты которых представлены, например, на фиг. 25, *б*) показывают, что имеется обширный участок с несколькими пиками, которые соответствуют колебаниям различной поляризации, сильно отличающимся по скоростям. Имеется также тенденция к образованию заметного пика при высоких частотах, что связано с сильной дисперсией вблизи границ зоны. Кривые для частоты $\nu_{\mathbf{q}}$ как функции вектора $\mathbf{q}$ уплощаются (ср. фиг. 22), и, следовательно, между поверхностями, отличающимися по частоте на $d\nu$, заключается больший объем в $\mathbf{q}$-пространстве.



Фиг. 25. *а* — дебаевский спектр; *б* — истинный спектр колебаний решетки.

При рассмотрении решетки с базисом необходимо принять во внимание также оптические колебания. Частота их мало зависит от волнового вектора, и поэтому здесь лучше применима *модель Эйнштейна*, в которой всем колебаниям приписывается одна и та же частота. Отсюда

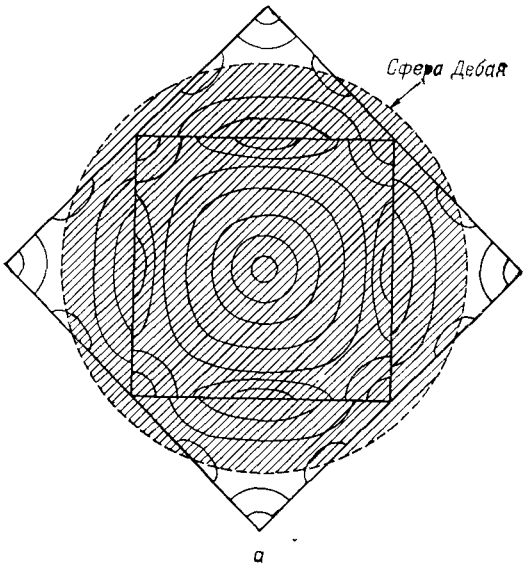
$$C_V = 3Nk\frac{(\hbar\nu_E/kT)^2\, e^{\hbar\nu_E/kT}}{(e^{\hbar\nu_E/kT}-1)^2} = 3Nk\frac{(\Theta_E/T)^2 e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}, \qquad (2.63)$$

где Θ_E — *эйнштейновская температура*, определяемая равенством

$$k\Theta_E = h\nu_E. \qquad (2.64)$$

Следует заметить, однако, что и для сложного кристалла можно было бы выразить теплоемкость в виде единой формулы Дебая, если бы величину N в формуле (2.57) мы считали не числом элементарных ячеек, а полным числом атомов в кристалле. Это как раз то самое, что получилось бы в пренебрежении различиями координат и масс атомов в элементарной ячейке. Формула Дебая не содержит никаких параметров, характеризующих фактическую структуру кристалла. Поэтому указанный подход мог бы дать не такое уж плохое приближение. В сущности, мы приме-

няем искусственно увеличенную зону Бриллюэна [расширенную зонную схему (фиг. 26, *а*)] и пренебрегаем наличием щели, кото-



Фиг. 26. Поверхности постоянной частоты для акустической и оптической ветвей.

а — в схеме расширенных зон; *б* — в двух отдельных зонах.

рая возникает (как, например, на фиг. 19, *в*) за счет несовпадения масс и условий движения для различных атомов в элементарной ячейке.

§ 5. Спектральная плотность колебаний решетки

Фактическое вычисление распределения частот нормальных колебаний составляет задачу численного расчета. Чтобы довести ее до конца, нет иного пути, кроме решения уравнений (2.13) для густой сетки значений вектора $\mathbf{q}$ и определения числа значений функции $\nu_{\mathbf{q}}$, попадающих в каждый интервал длины $d\nu$.

Существует, однако, важный принцип (так называемая *теорема Ван Хова*), которому подчиняется функция $\mathscr{D}(\nu)$ и который определяет природу ее сингулярностей. Полное доказательство этой теоремы не входит в наши задачи, но общий ход рассуждений интересен.

Для простоты будем рассматривать лишь одну ветвь спектра (фиг. 26). Доля общего числа колебаний с частотами в диапазоне $d\nu$ равна

$$\mathscr{D}(\nu)\,d\nu = \frac{v_c}{8\pi^3}\int\int\int d^3q, \tag{2.65}$$

где интегрирование ведется по объему слоя в $\mathbf{q}$-пространстве, в котором $\nu \leqslant \nu_{\mathbf{q}} \leqslant \nu + d\nu$.

Введем вектор

$$\mathbf{v}_{\mathbf{q}} \equiv \nabla_{\mathbf{q}}\nu_{\mathbf{q}} \equiv \left(\frac{\partial\nu_q}{\partial q_x},\ \frac{\partial\nu_q}{\partial q_y},\ \frac{\partial\nu_q}{\partial q_z}\right), \tag{2.66}$$

т. е. градиент частоты $\nu_{\mathbf{q}}$ в $\mathbf{q}$-пространстве. Этот вектор имеет размерность скорости (в модели Дебая он равен скорости звука) и играет важную роль во всех задачах, связанных с переносом энергии волной. Действительно, это есть не что иное, как *групповая скорость* волнового пакета с волновым вектором $\mathbf{q}$ в среде с данным законом дисперсии.

Определение (2.66) позволяет формально упростить формулу (2.65). Возьмем элемент объема в $\mathbf{q}$-пространстве в виде цилиндра, боковая поверхность которого перпендикулярна поверхности $\nu_{\mathbf{q}} = \nu$. Площадь основания цилиндра пусть будет dS_ν, а высота

$$dq_\perp = \frac{d\nu}{|\,\partial\nu_{\mathbf{q}}/\partial q\,|}\,. \tag{2.67}$$

Направление нормали к поверхности $\nu_{\mathbf{q}} = \nu$ совпадает с направлением вектора $\mathbf{v}_{\mathbf{q}}$, так что из формулы

$$\mathscr{D}(\nu)\,d\nu = \frac{1}{8\pi^3 N}\int\int dS_\nu\,dq_\perp \tag{2.68}$$

следует

$$\mathscr{D}(\nu) = \frac{1}{8\pi^3 N}\int\frac{dS_\nu}{v_{\mathbf{q}}}\,, \tag{2.69}$$

где $v_{\mathbf{q}}$ есть абсолютная величина вектора $\mathbf{v}_{\mathbf{q}}$.

Формулой (2.69) мы будем пользоваться как в теории колебаний решетки, так и в теории электронных состояний. Сама по себе

эта формула говорит немного, но она позволяет выяснить природу сингулярностей функции $\mathscr{D}(\nu)$. Эти сингулярности должны возникать в *критических точках*, в которых величина $v_{\mathbf{q}}$ обращается в нуль, т. е. функция $\nu_{\mathbf{q}}$ является локально «плоской».

Предположим, что точка $\mathbf{q}_c$ критическая. Поскольку функция $\nu_{\mathbf{q}}$ непрерывно зависит от $\mathbf{q}$, ее можно разложить в окрестности этой точки в ряд Тейлора. Линейный член разложения пропадает, так как $\mathbf{v}_{\mathbf{q}} = 0$. Квадратичные члены с помощью преобразования к главным осям можно привести к сумме квадратов. Таким образом, можно написать

$$\nu_{\mathbf{q}} = \nu_c + \alpha_1\xi_1^2 + \alpha_2\xi_2^2 + \alpha_3\xi_3^2 + \ldots, \tag{2.70}$$

где $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{q} - \mathbf{q}_c$ есть вектор отклонения от критической точки, отнесенный к выбранным главным осям, а коэффициенты α_1, α_2, α_3 определяются вторыми производными функции $\nu_{\mathbf{q}}$ по компонентам вектора $\mathbf{q}$, вычисленными в критической точке.

Пусть, например, все коэффициенты α_1, α_2, α_3 отрицательны. Это означает, что функция ν имеет локальный максимум и поверхности постоянной частоты (2.70) суть эллипсоиды. Как известно из аналитической геометрии, объем, ограниченный такой поверхностью, соответствующей частоте $\nu_{\mathbf{q}} = \nu$ и окружающей точку $\mathbf{q}_c$, есть

$$\frac{4}{3}\pi\frac{(\nu_c-\nu)^{3/2}}{|\alpha_1\alpha_2\alpha_3|^{1/2}}. \tag{2.71}$$

Дифференцируя по ν в соответствии с определением (2.65), находим

$$\mathscr{D}(\nu) = \frac{1}{4\pi^2 N|\alpha_1\alpha_2\alpha_3|^{1/2}}(\nu_c-\nu)^{1/2}. \tag{2.72}$$

Эта формула справедлива при $\nu < \nu_c$; если $\nu > \nu_c$, то окрестность точки q_c не дает вклада в величину $\mathscr{D}(\nu)$. Видно, что сингулярность рассматриваемого типа не портит непрерывности самой функции $\mathscr{D}(\nu)$, но ее производная $\partial\mathscr{D}(\nu)/\partial\nu$ испытывает разрыв и стремится к $-\infty$, когда $\nu \to \nu_c$ снизу.

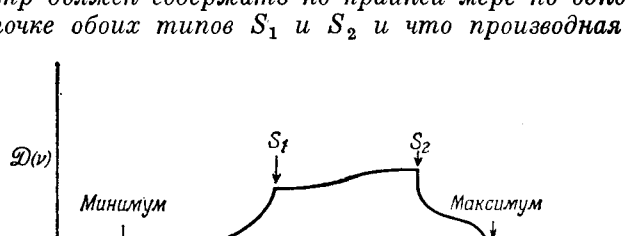
Есть и другие возможности для коэффициентов α_1, α_2, α_3. Так, если один из них положителен, а два других отрицательны, то возникает *седловая точка*. В этом случае вид спектра в окрестности точки ν_c получается из тех же формул аналитической геометрии:

$$\mathscr{D}(\nu) = \begin{cases} C + O(\nu-\nu_c) & (\nu<\nu_c), \\ C - \dfrac{1}{4\pi^2 N|\alpha_1\alpha_2\alpha_3|^{1/2}}(\nu-\nu_c)^{1/2} + O(\nu-\nu_c) & (\nu>\nu_c). \end{cases} \tag{2.73}$$

Как и в предыдущем случае, разрыв непрерывности испытывает только производная: функция с односторонней вертикальной касательной накладывается на плавную функцию $C + O(\nu - \nu_c)$, которая возникает за счет других областей зоны Бриллюэна.

Всего, как показано на фиг. 27, существует четыре типа критических точек. Символы S_1 и S_2 обозначают седловые точки соответственно 1-го и 2-го типов [последний получается, когда два коэффициента α положительны, а один отрицателен; поведение функции при этом обратно таковому для функции (2.73)]. Случай минимума, очевидно, аналогичен случаю максимума.

Рассмотренные только что сингулярности не очень опасны, но они весьма важны. Теорема Ван Хова, по существу, утверждает, что *спектр должен содержать по крайней мере по одной критической точке обоих типов S_1 и S_2 и что производная функции*



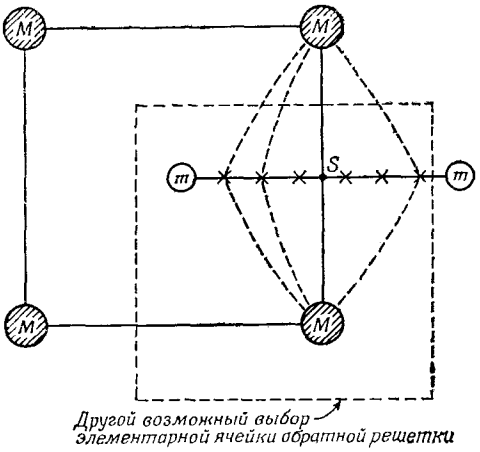
Фиг. 27. Различные типы сингулярностей по Ван Хову.

$\mathscr{D}(\nu)$ должна стремиться к $-\infty$ на верхнем конце спектра. Доказательство требует знания некоторых теорем функциональной топологии, которое здесь не предполагается. Ход рассуждений, однако, можно проиллюстрировать на случае двух измерений [тогда седловые точки приводят к логарифмическим сингулярностям, а точки экстремумов — к конечным разрывам функции $\mathscr{D}(\nu)$].

Суть дела в том, что частота $\nu_{\mathbf{q}}$ есть непрерывная периодическая функция вектора $\mathbf{q}$ в обратном пространстве. Пусть она имеет минимум в некоторой точке m в зоне Бриллюэна (фиг. 28). Аналогичные минимумы будут, очевидно, и во всех эквивалентных точках обратной решетки. Пусть далее $\nu_{\mathbf{q}}$ достигает максимума в некоторой точке M в зоне Бриллюэна. Эта критическая точка будет соответствовать вершине холма, возникающего вокруг точки M в схеме повторяющихся зон [1]). Такие вершины будут распределены по всему обратному пространству.

[1]) Если максимум попадает в угол зоны, то может показаться, что интегрировать следует лишь по той части области, которая лежит в пределах зоны. Автоматически появятся, однако, и вклады от других углов зоны, так что результирующее выражение будет подобно (2.72). В справедливости сказанного легко убедиться, сдвинув область интегрирования так, чтобы включить в нее рассматриваемый пик целиком. Интегрировать можно по *любой* элементарной ячейке обратной решетки; зона Бриллюэна выбирается лишь для простоты.

Рассмотрим теперь путь MM, соединяющий два максимума. Функция $\nu_{\mathbf{q}}$ должна меняться вдоль него; в некоторой точке $\times$ она достигнет своего минимального значения на этом пути. Будем теперь произвольным образом сдвигать наш путь. Тогда возникнет серия точек $\times$, $\times$, $\times$. Они образуют другой непрерывный путь; он неизбежно должен пройти через точки m, поскольку в них функция $\nu_{\mathbf{q}}$ достигает абсолютного минимума.



Фиг. 28. Отыскание седловой точки.

Рассмотрим теперь путь mm, проходящий между двумя минимумами. На этом пути должен быть по крайней мере один максимум S. Это седловая точка; она соответствует минимуму на пути типа MM и максимуму на пути типа mm. Таким образом, наша функция $\nu_{\mathbf{q}}$ имеет по крайней мере одну критическую точку типа S.

В общем трехмерном случае при наличии трех акустических ветвей спектра рассуждения усложняются. В центре зоны Бриллюэна (т. е. в точке $\mathbf{q} = 0$) достигается абсолютный минимум для всех трех ветвей, но функцию $\nu_{\mathbf{q}}$ здесь нельзя разложить в ряд Тейлора, а скорость не обращается в нуль. Кроме того, поперечные ветви неразличимы и потому частоту $\nu_{\mathbf{q}}$ надо рассматривать как двузначную функцию $\mathbf{q}$. Однако теорема в том виде, в каком она была сформулирована, по-прежнему справедлива для всей спектральной плотности. Разумеется, истинное число критических точек может значительно превышать минимальное их число, указанное в теореме.

§ 6. Дифракция на идеальном кристалле

Если бы все атомы кристалла занимали точно предназначенные для них узлы решетки, то все наблюдаемые физические величины, связанные с кристаллом, были бы строго периодическими функциями. Например, потенциальная энергия электрона удовлетворяла бы условию

$$\mathscr{V}(\mathbf{r} + \boldsymbol{l}) = \mathscr{V}(\mathbf{r}). \tag{2.74}$$

Пусть на кристалл направлен пучок быстрых электронов. При рассеянии на таком потенциале будут происходить переходы электронов из одного состояния в другое. В борновском приближении теории возмущений вероятность перехода из начального состояния с волновой функцией $\Psi_{\mathbf{k}}$ в конечное ($\Psi_{\mathbf{k}'}$) пропорциональна квадрату матричного элемента

$$\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} \equiv \int \Psi^*_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r})\, \mathscr{V}(\mathbf{r})\, \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \tag{2.75}$$

Возьмем волновые функции в виде плоских волн

$$\Psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{2.76}$$

Согласно формуле (1.15), потенциал можно разложить в ряд Фурье

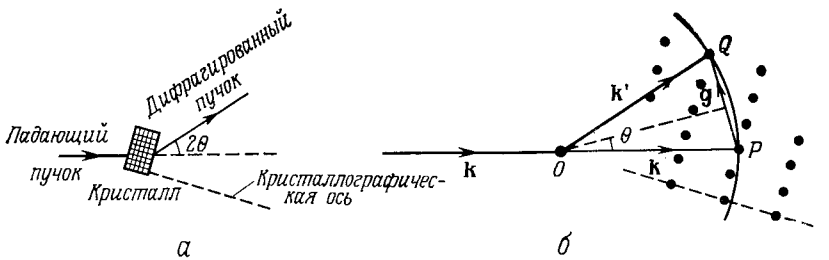
$$\mathscr{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathscr{V}_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}}. \tag{2.77}$$

Таким образом,

$$\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{g}} \mathscr{V}_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{g}} \mathscr{V}_{\mathbf{g}} \int e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{g}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} =$$

$$= \left\{ \begin{array}{ll} \mathscr{V}_{\mathbf{g}}, & \text{если } \mathbf{k}+\mathbf{g}-\mathbf{k}'=0, \\ 0 & \text{в других случаях.} \end{array} \right\} \tag{2.78}$$

Если вектор $\mathbf{k}$ фиксирован, т. е. электроны в падающем пучке монохроматичны и имеют точно определенное направление дви-



Фиг. 29. *а* — дифракция рентгеновских лучей; *б* — построение сферы Эвальда.

жения, то дифрагированные пучки можно наблюдать только в направлениях, соответствующих волновым векторам

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{g}, \tag{2.79}$$

где $\mathbf{g}$ — один из векторов обратной решетки кристалла.

В данном случае надо еще потребовать, чтобы энергии дифрагированного и падающего пучков были одинаковы, т. е. чтобы соответствующие волновые векторы имели одинаковые длины. Это

накладывает ограничение на угол рассеяния. Обозначим через 2θ угол между векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, тогда

$$|\mathbf{g}| = 2|\mathbf{k}|\sin\theta. \tag{2.80}$$

Чтобы удовлетворить этим геометрическим условиям в обратном пространстве, построим *сферу Эвальда* (фиг. 29, *б*), радиус OP которой равен волновому вектору падающего луча. Если начало координат в обратной решетке поместить в точку P, то вектор $\mathbf{g}$ должен перевести нас в точку Q, причем OQ совпадает с волновым вектором $\mathbf{k}'$. Следовательно, дифракция возникает при таких ориентациях кристалла относительно падающего луча, при которых точка обратной решетки попадает на сферу.

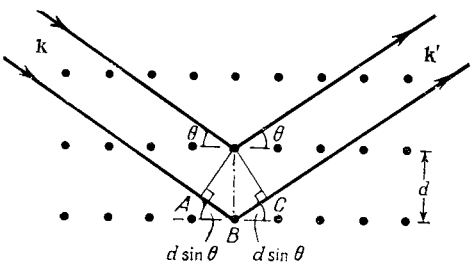
То же самое можно выразить и иначе. Как показано в § 3 гл. 1, длина вектора обратной решетки обратно пропорциональна расстоянию d между плоскостями, к которым этот вектор перпендикулярен,

$$|\mathbf{g}| = \frac{2\pi n}{d}, \tag{2.81}$$

где n — целое число (общий наибольший делитель компонент вектора $\mathbf{g}$ относительно тройки осей в обратном пространстве). Соответственно обозначив через λ длину волны падающих электронов, получим из формул (2.80) и (2.81):

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \tag{2.82}$$

Это соотношение известно как *закон отражения Брэгга* [1]). Его нетрудно вывести, рассматривая соотношения между фазами пучков, отраженных от последовательно идущих плоскостей решетки. Чтобы дифрагированные пучки были когерентны, на избыточном пути ABC (фиг. 30) должно укладываться целое число длин волн.



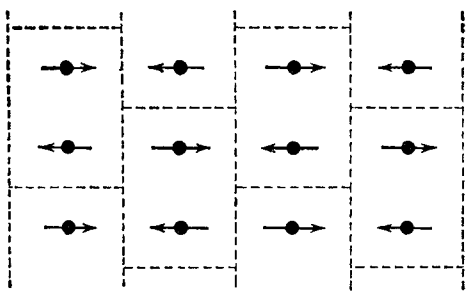
Фиг. 30. Брэгговское отражение.

Величина матричного элемента рассеяния зависит от функции $\mathscr{V}_{\mathbf{g}}$. Могло бы показаться, что для электронов эта функция есть фурье-образ локального потенциала. Однако для очень медленных электронов это, по всей вероятности, неправильно. Мы еще вернемся к данному вопросу в § 6 гл. 3. Рассмотренная теория справедлива и для описания дифракции рентгеновских лучей с тем

[1]) В нашей литературе обычно употребляется более точное название: формула Вульфа — Брэгга.— *Прим. ред.*

лишь исключением, что на последние влияет локальная плотность электронов в кристалле. Поскольку, однако, эта плотность тоже есть периодическая функция, подобно функции (2.74), дифракционная картина качественно не меняется. Теория, изложенная в этом параграфе, разумеется, открывает путь к изумительно сложному и успешному изучению структуры кристаллов с помощью рентгеновских лучей.

Нейтроны рассеиваются главным образом на ядрах. Соответствующий потенциал практически дельтообразен в пространстве, но существенно меняется от элемента к элементу. Фактически, поскольку сечения рассеяния нейтронов различными изотопами одного и того же элемента сильно отличаются друг от друга и поскольку эти изотопы беспорядочно распределены в кристалле, всегда будет существовать некоторая доля *некогерентного* рассеяния, создающая диффузионный фон на дифракционной картине. То же самое может случиться даже в присутствии одного лишь изотопа, так как нейтроны чувствительны к ориентации спинов ядер.



Фиг. 31. Антиферромагнитная структура с удвоенной элементарной ячейкой.

Дифракция нейтронов представляет особый интерес для изучения *антиферромагнитных* кристаллов (фиг. 31). Атомы этих кристаллов имеют постоянные магнитные моменты, упорядоченные так, что моменты всех атомов одной подрешетки направлены в одну сторону, а другой — в противоположную. Магнитные свойства таких систем мы рассмотрим в § 6 и 11 гл. 10.

Здесь же заметим просто, что нейтрон, обладающий магнитным моментом, чувствителен к локальному магнитному полю каждого атома и способен различать атомы, в которых магнитные моменты ориентированы по-разному. В результате элемент периодичности структуры увеличивается, что приводит к уменьшению размеров эффективной зоны Бриллюэна. Появляются новые векторы обратной решетки (ср. фиг. 19), а следовательно, и новые линии на дифракционной картине. Они называются линиями *магнитной сверхрешетки*.

Изложенная выше элементарная *геометрическая теория* дифракции на кристалле игнорирует некоторые усложнения, например влияние тепловых колебаний решетки, рассматриваемое в следующем параграфе. Надо учесть также непрерывное взаимо-

действие падающего и дифрагированного лучей с последовательными атомными слоями при прохождении относительно толстого образца. Это приводит к ряду сложных эффектов, таких, как *первичное гашение* и *маятниковый эффект*. Для объяснения их приходится привлекать *динамическую теорию* дифракции рентгеновских лучей. Существо дела состоит в том, что рентгеновские лучи (или электроны, или нейтроны) при распространении в кристалле обладают дисперсией скорости, особенно если почти удовлетворяются условия когерентной дифракции (см. § 3 гл. 3). Два луча или большее их число, принадлежащее различным поверхностям постоянной энергии, могут возбуждаться одновременно и затем, распространяясь по образцу, интерферировать друг с другом. В случае *дифракции электронов малой энергии* такие эффекты полностью определяют наблюдаемую картину явлений (см. § 9 гл. 6).

§ 7. Дифракция на кристалле с колеблющейся решеткой

Рассмотрим теперь более общий случай, когда потенциал не обязательно периодичен. Пусть он представляет собой суперпозицию атомных потенциалов

$$\mathscr{V}(\mathbf{r}) = \sum_l \mathscr{V}_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l), \tag{2.83}$$

где вектор $\mathbf{R}_l$ задает фактическое положение того атома (или иона), которому следовало бы находиться в узле l, а функция $\mathscr{V}_a$ есть потенциал, создаваемый отдельным атомом. Для упрощения записи будем рассматривать решетку Бравэ.

Тогда матричный элемент (2.75) принимает вид

$$\begin{aligned}\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} &= \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \sum_l \mathscr{V}_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} = \\ &= \sum_l \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \mathscr{V}_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)\, d\mathbf{r} = \\ &= \sum_l e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{R}_l} \int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{R}_l)} \mathscr{V}_a(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l)\, d\mathbf{r}.\end{aligned} \tag{2.84}$$

Каждый интеграл в этой сумме номинально берется по всему пространству или по крайней мере по всему кристаллу. Следует ожидать, однако, что радиус действия атомного потенциала $\mathscr{V}_a(\mathbf{r})$ очень ограничен. При этом результат интегрирования едва ли может зависеть от расположения центра этого потенциала — точки $\mathbf{R}_l$. Введем *вектор рассеяния*

$$\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}. \tag{2.85}$$

Тогда рассматриваемый матричный элемент будет

$$\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \mathscr{V}_a(\mathbf{K}) \frac{1}{N} \sum_{l} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l}, \tag{2.86}$$

где мы ввели фурье-образ атомного потенциала [1])

$$\mathscr{V}_a(\mathbf{K}) \equiv \frac{1}{v_c} \int \mathscr{V}_a(\mathbf{r})\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r}. \tag{2.87}$$

Представление матричного элемента в виде произведения *атомного* и *структурного факторов* весьма полезно. Прежде всего рассмотрим структурный фактор для идеальной решетки. Пусть для всех узлов решетки

$$\mathbf{R}_l = \boldsymbol{l} = l_1\mathbf{a}_1 + l_2\mathbf{a}_2 + l_3\mathbf{a}_3. \tag{2.88}$$

Запишем вектор рассеяния в виде

$$\mathbf{K} = K_1\mathbf{b}_1 + K_2\mathbf{b}_2 + K_3\mathbf{b}_3, \tag{2.89}$$

где $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ — тройка обратных базисных векторов (1.19). Тогда структурный фактор будет

$$\begin{aligned}\sum_{l} e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{l}} &= \sum_{l_1, l_2, l_3} e^{-i(K_1l_1+K_2l_2+K_3l_3)} = \\ &= \Big(\sum_{0\leqslant l_1<L_1} e^{-iK_1l_1}\Big)\Big(\sum_{0\leqslant l_2<L_2} e^{-iK_2l_2}\Big)\Big(\sum_{0\leqslant l_3<L_3} e^{-iK_3l_3}\Big) = \\ &= \left(\frac{1-e^{-iK_1L_1}}{1-e^{-iK_1}}\right)\left(\frac{1-e^{-iK_2L_2}}{1-e^{-iK_2}}\right)\left(\frac{1-e^{-iK_3L_3}}{1-e^{-iK_3}}\right),\end{aligned} \tag{2.90}$$

где, как и в формуле (1.76), величины L_1, L_2, L_3 суть числа элементарных ячеек, которые укладываются вдоль каждой из сторон кристалла.

Каждый множитель в формуле (2.90) порядка единицы и быстро осциллирует при изменении вектора $\mathbf{K}$. Любой процесс усреднения по некоторой области значений вектора $\mathbf{K}$ обратит это выражение в нуль. Исключение составляет случай, когда область усреднения включает нули всех знаменателей. В таком случае

$$e^{-iK_1} = e^{-iK_2} = e^{-iK_3} = 1, \tag{2.91}$$

что может быть выполнено, лишь если каждое из чисел K_1, K_2, K_3 кратно 2π с целочисленным коэффициентом. Но, согласно

[1]) Мы ввели здесь величину $N = 1/v_c$ (число элементарных ячеек в макроскопической единице объема кристалла) для того, чтобы функция $\mathscr{V}_a(\mathbf{K})$ сохранила размерность энергии. Плоские волны (2.76), входящие в выражение (2.84), также, очевидно, нормированы в макроскопической единице объема.

определению (1.20), это есть условие совпадения вектора $\mathbf{K}$ с одним из векторов обратной решетки $\mathbf{g}$.

Если вектор $\mathbf{K}$ действительно равен вектору обратной решетки, то как числитель, так и знаменатель в каждом сомножителе в выражении (2.90) равны нулю. Возвращаясь тогда к исходной сумме, видим, что каждый ее член при этом имеет вид $\exp(-i\mathbf{g}\cdot\boldsymbol{l})$ и, следовательно, точно равен единице, а сама сумма равна N. Отсюда вытекает важное правило

$$\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{l}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{l}} = \delta_{\mathbf{K},\,\mathbf{g}}, \tag{2.92}$$

где δ-символ равен нулю, если $\mathbf{K}$ не совпадает с одним из векторов обратной решетки $\mathbf{g}$.

Подставляя выражение (2.92) в равенство (2.86), получаем

$$\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \mathscr{V}_a(\mathbf{g})\,\delta_{\mathbf{k}'-\mathbf{k},\,\mathbf{g}}, \tag{2.93}$$

что в точности совпадает с полученным ранее результатом (2.78).

Пусть теперь в кристалле возбуждены колебания решетки. Каждый атом смещен из своего идеального положения в узле решетки:

$$\mathbf{R}_{\boldsymbol{l}} = \boldsymbol{l} + \mathbf{u}_{\boldsymbol{l}} = \boldsymbol{l} + \sum_{\mathbf{q}>} (\mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}} + \mathbf{U}^*_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}}), \tag{2.94}$$

где величина $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$, как и в формулах (2.8) и (2.10), есть векторная амплитуда колебания с волновым вектором $\mathbf{q}$; сумма берется только по полупространству векторов $\mathbf{q}$ и для вещественности смещений добавляется комплексно сопряженное слагаемое $\mathbf{U}^*_{\mathbf{q}} = \mathbf{U}_{-\mathbf{q}}$.

Подставляя вектор (2.94) в структурный множитель (2.86), получаем

$$\frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{l}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_{\boldsymbol{l}}} = \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{l}} \exp\Big[-i\mathbf{K}\cdot\Big\{\boldsymbol{l} + \sum_{\mathbf{q}>} (\mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}} + \mathbf{U}^*_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}})\Big\}\Big] =$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\boldsymbol{l}} \Big[e^{-i\mathbf{K}\cdot\boldsymbol{l}} \prod_{\mathbf{q}>} \exp\{-i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}} + \mathbf{U}^*_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}})\}\Big]. \tag{2.95}$$

Это равенство точное. Разложим теперь экспоненциальные функции, аргумент которых пропорционален вектору $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$ (по предположению, это малое смещение):

$$\exp\{-i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}} + \mathbf{U}^*_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}})\} =$$

$$= 1 - i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}} + \mathbf{U}^*_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}}) - |\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2 \ldots . \tag{2.96}$$

Подставим это в формулу (2.95). После вычисления произведения появится, очевидно, член типа (2.90), который описывает дифракционную картину для идеальной кристаллической струк-

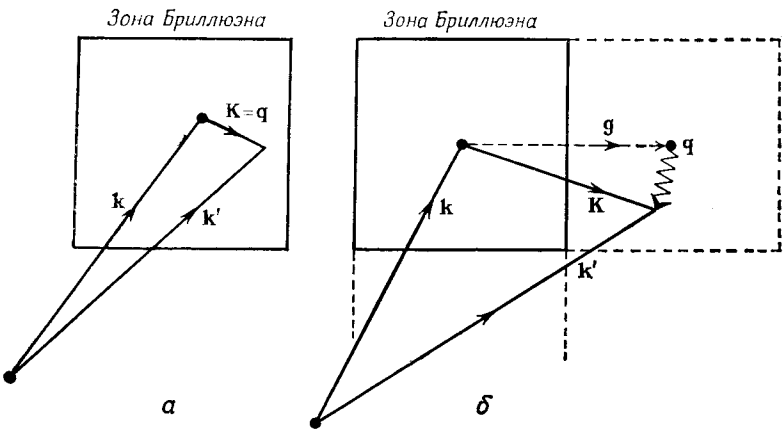
туры. Далее будет следовать сумма всех членов, линейных по $\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q}$, т. е. выражение вида

$$\frac{1}{N}\sum_l e^{-i\mathbf{K}\cdot l}\sum_\mathbf{q}(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q})\,e^{i\mathbf{q}\cdot l}=\frac{1}{N}\sum_\mathbf{q}(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q})\sum_l e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{K})\cdot l}=$$

$$=\sum_\mathbf{q}(-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q})\,\delta_{\mathbf{K}-\mathbf{q},\,\mathbf{g}}; \qquad (2.97)$$

здесь принято во внимание равенство (2.92). Как мы увидим в § 9 настоящей главы, квадрат модуля в (2.96) также бывает важен, ибо имеет неизменный знак.

Чтобы понять смысл этого результата, рассмотрим два случая. На фиг. 32, *а* вектор $\mathbf{K}$ лежит в зоне Бриллюэна. Это означает,



Фиг. 32. *а* — нормальные процессы; *б* — процессы переброса.

что волновой вектор $\mathbf{k}'$ рассеянного электрона (или рентгеновского луча, или нейтрона) отличается от исходного вектора $\mathbf{k}$ не более чем на половину вектора обратной решетки. По условию волновые векторы $\mathbf{q}$ ограничены зоной Бриллюэна, так что в сумме (2.97) остается только слагаемое с вектором $\mathbf{q}=\mathbf{K}$. Другими словами, матричный элемент для такого перехода будет

$$\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}=-i\{(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q}\}\,\mathscr{V}_a(\mathbf{k}'-\mathbf{k}), \qquad (2.98)$$

где

$$\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}. \qquad (2.99)$$

Если же вектор $\mathbf{K}$ *не лежит* в пределах первой зоны Бриллюэна (фиг. 32, *б*), то в сумме (2.97) остается один член. Именно существует вектор $\mathbf{q}$, такой, что $\mathbf{K}-\mathbf{q}=\mathbf{g}$, т. е.

$$\mathbf{q}=\mathbf{k}'-\mathbf{k}-\mathbf{g}. \qquad (2.100)$$

Зона Бриллюэна, будучи элементарной ячейкой обратной решетки, может быть повторена так, чтобы точно покрыть все пространство векторов $\mathbf{K}$; любой вектор $\mathbf{K}$ можно однозначно построить из некоторого вектора $\mathbf{g}$ — вектора трансляции в обратной решетке — и вектора $\mathbf{q}$, который, по определению, лежит в пределах одной элементарной ячейки этой решетки. В соответствии с § 5 гл. 1 вектор $\mathbf{q}$ есть вектор $\mathbf{K}$, *приведенный* к первой зоне Бриллюэна.

Итак, в обоих случаях справедлива формула (2.98), причем подходящее значение вектора $\mathbf{q}$ определяется одним из соотношений (2.99) и (2.100); если в полный набор векторов обратной решетки включить и вектор $\mathbf{g} = 0$, то соотношение (2.100) будет применимо всегда. Рассеяние идет в любом направлении, но его амплитуда зависит от амплитуды тех колебаний решетки, волновой вектор которых удовлетворяет указанным условиям.

§ 8. Фононы

Возможность рассеяния определяется не только тем, обращается или не обращается в нуль матричный элемент. Должно выполняться еще условие сохранения энергии. В случае идеальной решетки вся система статична, и поэтому начальное и конечное состояния электрона (рентгеновского луча, нейтрона) имеют одну и ту же энергию.

Фактически решетка находится в постоянном движении. Вектор $\mathbf{U_q}$ в формуле (2.94) должен содержать временной множитель типа $\exp(i\nu_{\mathbf{q}}t)$, где $\nu_{\mathbf{q}}$ есть частота нормального колебания с волновым вектором $\mathbf{q}$. На самом деле, $\mathbf{U_q}$ есть сумма трех векторов, различающихся по амплитуде, направлению и частоте. Эти векторы соответствуют трем различным акустическим колебаниям с данным волновым вектором. Возьмем пока одно из таких колебаний и вспомним, что волновые функции падающего и рассеянного пучков $\Psi_{\mathbf{k}}$ и $\Psi_{\mathbf{k}'}$ должны отвечать энергиям $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ и $\mathscr{E}(\mathbf{k}')$. Соответственно у них появляются временные множители типа $\exp\{i\mathscr{E}(\mathbf{k})\,t/\hbar\}$ и $\exp\{i\mathscr{E}(\mathbf{k}')\,t/\hbar\}$. При усреднении по времени придется вычислить интегралы вида

$$\int \exp\left[i\{\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mathscr{E}(\mathbf{k}')+\hbar\nu_{\mathbf{q}}\}\frac{t}{\hbar}\right]dt,$$

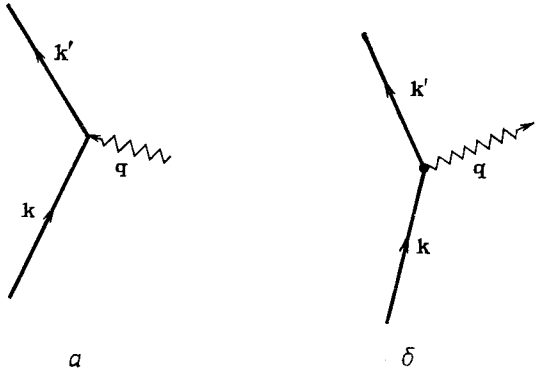
которые равны нулю, если не выполняется условие

$$\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mathscr{E}(\mathbf{k}')+\hbar\nu_{\mathbf{q}}=0. \qquad (2.101)$$

Другими словами, дифракция оказывается *неупругой*; пучок приобретает квант энергии того колебания решетки, с которым он взаимодействует.

Это далеко еще не все. Слагаемые, составляющие $\mathbf{U_q}$, будут содержать также и комплексно сопряженный множитель $\exp(-i\nu_{\mathbf{q}}t)$; это приводит к дифракции с потерей электроном кванта энергии $\hbar\nu_{\mathbf{q}}$. В обоих случаях намеченные соображения можно строго обосновать с помощью стандартной нестационарной теории возмущений.

Условиям (2.100) и (2.101) можно дать очень наглядную интерпретацию. Мы говорим, что падающий электрон (или рентгеновский луч, или нейтрон), взаимодействуя с решеткой, поглощает (или порождает) *фонон* с волновым вектором $\mathbf{q}$ и энергией $\hbar\nu_{\mathbf{q}}$. Эти процессы можно представить графически с помощью диаграмм типа изображенных на фиг. 33, *а* или *б*. Условие (2.101) выражает закон сохранения энергии в таких процессах.



Фиг. 33. Процессы рассеяния электрона.
а — поглощение фонона; *б* — излучение фонона.

Если теперь посмотреть на условие (2.99), справедливое для всех векторов $(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ в пределах первой зоны Бриллюэна, то видно, что оно выглядит как закон сохранения импульса. Умножая его на $\hbar$, имеем

$$\hbar\mathbf{k}' = \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q}. \tag{2.102}$$

К импульсу электрона добавился *квазиимпульс* поглощенного фонона $\hbar\mathbf{q}$. В этом и состоит оправдание названия *фонон* (по аналогии с «фотоном») для квантованного акустического возбуждения с частицеподобными свойствами.

Однако в общем случае этот «закон сохранения импульса» не выполняется: как видно из условия (2.100), электрон может

приобрести или потерять в дополнение к импульсу фонона еще импульс $\hbar\mathbf{g}$. Мы назовем такие процессы *процессами переброса*, или *U-процессами* [1]). О специальном случае (2.102) будем говорить как о *нормальном процессе*, или *N-процессе* [2]).

В сущности здесь нет ничего удивительного. Избыточный импульс $\hbar\mathbf{g}$ просто передается кристаллу как целому. Рассматривая колебательные состояния решетки, мы не принимали во внимание движения центра масс идеальной решетки, на фоне которого и совершаются колебания. Можно убедиться, что фундаментальный закон сохранения импульса выполняется для всей системы с учетом движения, связанного и с этой степенью свободы. Процессы переброса можно представить себе как рождение (или уничтожение) фонона с одновременным брэгговским отражением. В таком процессе импульс, очевидно, передается кристаллу как целому.

Явление неупругой дифракции дает весьма ценный метод изучения динамики кристаллической решетки. Дифракция луча в некотором направлении связана с колебаниями решетки, обладающими определенным волновым вектором $\mathbf{q}$. Можно посмотреть, как изменилась энергия дифрагированной частицы, и, следовательно, измерить величину $\hbar\nu_{\mathbf{q}}$. Рассматривая различные направления и по-разному ориентируя кристалл, можно вычертить всю функцию $\nu_{\mathbf{q}}$. Разумеется, эта функция имеет несколько ветвей с различной поляризацией, но их при систематическом рассмотрении можно разделить. Чувствительность нейтронов к локальным магнитным моментам (§ 6 настоящей главы) показывает, что та же теория должна описывать и неупругую дифракцию поляризованных нейтронных пучков на *магнонах* (см. § 10 гл. 10). При этом извлекается аналогичная информация о законе дисперсии магнонов.

Однако такой опыт практически можно осуществить только с «тепловыми» нейтронами, длина волны которых порядка постоянной решетки, а энергия порядка 0,1 *эв*. При этом сдвиг за счет энергии фонона, которая меньше или порядка $k\Theta$ (примерно около 0,01 *эв*), можно легко наблюдать. Для электронов или рентгеновских лучей энергия пучка должна быть много больше (десятки или сотни электронвольт), и поэтому незначительные изменения энергии при дифракции не удается обнаружить.

Правило отбора для квазиимпульса (2.102) основано на наличии в решетке дальнего порядка. Что же получится, когда такой дальний порядок отсутствует, как это имеет место в жидкостях или стеклах? Упругая дифракция определялась бы тогда квадра-

---

[1]) От немецкого слова Umklapp.— *Прим. перев.*

[2]) От английского слова Normal.— *Прим. перев.*

том модуля матричного элемента (2.86), который в свою очередь пропорционален квадрату модуля структурного фактора

$$S(\mathbf{K}) \equiv \left| \frac{1}{N} \sum_l e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} \right|^2 =$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{ll'} e^{-i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_{l'})} = \frac{1}{N} \int P(\mathbf{R})\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}}\, d\mathbf{R}. \quad (2.103)$$

Дифракционная картина зависит от фурье-образа парной функции корреляции $P(\mathbf{R})$ — вероятности обнаружить два атома на расстоянии R друг от друга. В жидкости это есть не что иное, как обычная *радиальная функция распределения*.

Это рассуждение легко обобщить и показать, что амплитуда *неупругой* дифракции $S(\mathbf{K},\nu)$ дается двойным фурье-образом *функции корреляции* $P(\mathbf{R}, t)$, *зависящей от времени*. Последняя функция дает вероятность обнаружить какой-нибудь атом в точке $\mathbf{R}$ в момент t при условии, что атом (возможно, тот же самый) определенно находился в точке O в момент 0. Например, исследование дифракции нейтронов позволяет измерить частотный спектр флуктуаций плотности с волновым вектором $\mathbf{K}$ — физическую величину, которая описывается очень острой функцией только для решеток, относительно близких к идеальной. Подобным же образом поляризованные нейтроны дифрагируют на флуктуациях *спиновой плотности*. Последние описываются аналогичными функциями корреляции или их фурье-образами, зависящими от пространственных координат (или от импульсов), а также от времени (или от энергии).

§ 9. Фактор Дебая — Уоллера

Слагаемые в формуле (2.97), соответствующие процессам рассеяния с участием одного фонона, не исчерпывают всего, что может войти в структурный множитель (2.95). Легко видеть, что перемножение сомножителей типа (2.96), а также следующих за ними членов разложения экспоненты дает вклады, содержащие различные произведения множителей вида $\mathbf{U}_\mathbf{q} \exp(i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l})$. Про каждый такой множитель можно сказать, что он соответствует порождению или уничтожению фонона, и, следовательно, такие произведения отвечают *многофононным процессам*.

Вообще говоря, вероятность этих процессов быстро убывает по мере увеличения их порядка, и они не вносят существенного вклада в фон неупругой дифракции. Есть, однако, важный класс слагаемых, которые происходят от квадратичного члена $-|\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q}|^2$ в разложении (2.96) и дают в среднем немалый вклад. Взглянув на формулы (2.95) и (2.96), можно заметить, что матричный элемент

как упругого, так и неупругого рассеяния должен содержать множитель

$$e^{-2W} = \prod_{\mathbf{q}} \{1 - |\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2\}, \tag{2.104}$$

где произведение теперь берется по всем векторам $\mathbf{q}$.

Он называется *фактором Дебая — Уоллера*. Мы записали его в такой форме, желая воспользоваться известным равенством

$$\lim_{N\to\infty} \prod_{n=1}^{N} \left(1 - \frac{1}{N} a_n\right) = \exp\left\{-\lim_{N\to\infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} a_n\right\}, \tag{2.105}$$

дабы преобразовать произведение в сумму. Таким образом,

$$e^{-2W} = \exp\{-\sum_{\mathbf{q}} |\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2\}, \tag{2.106}$$

или

$$W = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} |\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2. \tag{2.107}$$

Чтобы вычислить эту сумму, надо знать амплитуду $\mathbf{q}$-го колебания решетки $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$. Она будет функцией температуры. Мы знаем, что средняя энергия такого колебания дается формулой (2.47):

$$\bar{\mathscr{E}}_{\mathbf{q}} = \left(\bar{n}_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}\right) \hbar\nu_{\mathbf{q}},$$

где $\bar{n}_{\mathbf{q}}$ — среднее число фононов данного типа, определяемое формулой Бозе — Эйнштейна (2.46).

В классической механике энергия простого гармонического колебания вычисляется как сумма кинетической и потенциальной энергий. Последние, как известно, одинаковы [1]). Таким образом, равенства (2.1) и (2.8) дают

$$\bar{\mathscr{E}} = \sum_{sl} M_s |\dot{u}_{sl}|^2 = \sum_{sq} NM_s |\dot{U}_{sq}|^2 = \sum_{sq} NM_s \nu_{\mathbf{q}}^2 |U_{sq}|^2. \tag{2.108}$$

Если на элементарную ячейку приходится всего один атом массы M, то

$$|\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2 = \frac{\bar{\mathscr{E}}_{\mathbf{q}}}{NM\nu_{\mathbf{q}}^2} = \frac{(\bar{n}_{\mathbf{q}} + 1/2)\,\hbar}{NM\nu_{\mathbf{q}}}. \tag{2.109}$$

Так как вектор $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$ известен для каждой ветви спектра колебаний решетки, то мы можем в принципе точно рассчитать фактор Дебая — Уоллера.

[1]) Имеются в виду средние значения.— *Прим. ред.*

Чтобы посмотреть, как он ведет себя, рассмотрим дебаевскую модель с одинаковыми скоростями для всех трех мод. Для любой заданной поляризации в среднем получим

$$|\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2=\frac{1}{3}K^2|\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2. \tag{2.110}$$

При учете трех различных поляризаций множитель $^1/_3$ пропадает [1]).

С учетом выражений (2.46), (2.56) и (2.109) мы имеем

$$\begin{aligned} W&=\frac{1}{2}K^2\frac{\hbar}{NM}\frac{1}{8\pi^3}\int\int\int\frac{\bar{n}_{\mathbf{q}}+{}^1/_2}{\nu_{\mathbf{q}}}\,d^3q=\\ &=\frac{1}{2}\frac{\hbar^2K^2}{M}\int_0^{\nu_D}\left\{\frac{1}{e^{\hbar\nu/kT}-1}+\frac{1}{2}\right\}\frac{3\nu^2}{\hbar\nu\nu_D^3}\,d\nu=\\ &=\frac{3}{2}\frac{\hbar^2K^2T^2}{Mk\Theta^3}\int_0^{\Theta/T}\left\{\frac{1}{e^z-1}+\frac{1}{2}\right\}z\,dz. \end{aligned} \tag{2.111}$$

Здесь приняты те же обозначения, что и в формуле (2.57).

При высоких температурах верхний предел интеграла мал и экспоненциальный множитель в подынтегральном выражении можно разложить в ряд по степеням z. В результате получаем

$$W\to\frac{3}{2}\frac{\hbar^2K^2T}{Mk\Theta^2}. \tag{2.112}$$

Таким образом, интенсивность рентгеновской дифракционной картины, пропорциональная квадрату модуля матричного элемента $\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$, уменьшается в

$$e^{-2W}\sim e^{-3\hbar^2K^2T/Mk\Theta^2} \tag{2.113}$$

раз. Множитель (2.113) очень сильно зависит от температуры, а также от длины вектора рассеяния. Тот же результат получился бы, если бы при расчете средней энергии каждого колебания мы воспользовались классической статистикой (тогда мы имели бы, очевидно, $\overline{\mathscr{E}}_{\mathbf{q}}=kT$).

При температурах ниже дебаевской формула усложняется. Заметим, однако, что при самых низких температурах величина W стремится к некоторому постоянному значению. Это происхо-

---

[1]) Есть одно полезное правило: в этой модели все три моды вырождены при каждом значении вектора $\mathbf{q}$. Поэтому векторы поляризации можно выбрать произвольно с тем условием, чтобы они были ортогональны. Выбирают одно колебание с вектором $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$, параллельным $\mathbf{K}$, а два других — с вектором $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$, перпендикулярным $\mathbf{K}$. Это и дает нужный результат.

дит за счет слагаемого $^1/_2$ под интегралом, т. е. за счет *нулевых колебаний* решетки. Это не пренебрежимо малый эффект:

$$W \to \frac{3}{8}\frac{\hbar^2 K^2}{Mk\Theta} \quad \text{при} \quad T \to 0. \tag{2.114}$$

Величина в правой части (2.114) составляет $^1/_4$ от значения W при $T \sim \Theta$. Сама *энергия* нулевых колебаний может физически не играть никакой роли, но связанное с ней *движение* можно непосредственно наблюдать.

Очень похожие рассуждения объясняют и *эффект Мессбауэра*. Спектр ядерного γ-излучения может содержать очень узкую линию, которая, по-видимому, не уширяется из-за теплового движения атомов вблизи их положений равновесия в кристалле. Мы имеем здесь дело по существу с простым классическим явлением. Из-за эффекта Допплера частота излучения ω, испускаемого источником, движущимся с постоянной скоростью v, сдвигается на величину $\omega v/c$. Предположим, однако, что этот источник помещен на связанный атом, осциллирующий с частотой $\nu_{\mathbf{q}}$ и амплитудой $\mathbf{U_q}$. Поскольку при этом скорость меняется во времени, то должна наблюдаться частотная модуляция испускаемого излучения. Подобно тому как это получается в элементарной теории радиопередачи с частотной модуляцией, спектр нашего источника расщепляется на ряд линий с частотами ω, $\omega \pm \nu$, $\omega \pm 2\nu$ и т. д. Для колебаний с малой амплитудой доля энергии излучения в несмещенной линии составляет примерно $1 - {}^1/_2\,(\mathbf{k}\cdot\mathbf{U_q})^2$, где $\mathbf{k}$ — волновой вектор γ-фотона. Просуммировав вклады от всех возможных колебаний, как это делалось при выводе формул (2.104) — (2.107), получим, что относительная интенсивность несмещенной линии конечна и равна в точности фактору Дебая — Уоллера.

На стандартном языке теории твердого тела можно сказать, что импульс, передаваемый атому при γ-излучении, частично расходуется на рождение фононов, причем линия уширяется на величину, соответствующую энергии этих фононов. Однако другая — также конечная — часть импульса передается кристаллу как целому, не приводя к испусканию или поглощению фононов; очевидно, при этом имеет место лишь бесконечно малая потеря или приобретение) энергии. Фактор Дебая — Уоллера, как и в случае дифракции рентгеновских лучей, измеряет просто долю таких упругих процессов (*процессов без отдачи*). Получающаяся предельно узкая линия оказывается, конечно, чрезвычайно полезной для исследования магнитных полей молекул и твердых тел, для проверки теории относительности и т. д.

При выводе формулы (2.111) получается, между прочим, еще один интересный результат. Из выражений (2.1) и (2.8) ясно, что средний квадрат амплитуды колебаний каждого атома вблизи

соответствующего узла решетки при температуре выше дебаевской равен

$$\frac{1}{N}\sum_{l}|\mathbf{u}_l|^2=\sum_{\mathbf{q}}|\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2\approx\frac{9\hbar^2T}{Mk\Theta^2}. \tag{2.115}$$

При температуре T среднеквадратичное смещение каждого атома из соответствующего положения равновесия составит некоторую долю x, скажем, среднего радиуса элементарной ячейки r_s. При этом

$$x=\sqrt{\frac{9\hbar^2T}{Mk\Theta^2r_s^2}}. \tag{2.116}$$

На этой идее основана *формула Линдемана для температуры плавления*. Предположим, что твердое тело должно плавиться, когда x достигает некоторого стандартного значения x_m. Отсюда температура плавления T_m связывается с другими атомными постоянными твердого тела

$$T_m=\frac{x_m^2}{9\hbar^2}Mk\Theta^2r_s^2. \tag{2.117}$$

Оказывается, что параметр x_m для большинства твердых тел находится в пределах 0,2—0,25.

Этим правилом можно воспользоваться для приближенной оценки температуры Дебая по известной температуре плавления T_m. Оно дает также удобный способ для быстрой оценки величин (например, W), зависящих от амплитуды колебаний атомов. Так, формулу (2.112) можно переписать в виде

$$W\approx x_m^2\frac{T}{T_m}\frac{K^2}{q_D^2}, \tag{2.118}$$

где q_D — дебаевское волновое число (2.53).

§ 10. Ангармонизм и тепловое расширение

В начале этой главы мы разлагали потенциальную энергию кристалла в ряд Тейлора по смещениям решетки. Этот ряд (2.2) был оборван на членах второго порядка. Однако будут и другие члены разложения, например

$$\mathscr{V}^{(3)}=\sum_{\substack{ss's''\\ll'l''\\jj'j''}}u_{sl}^{j}u_{s'l'}^{j'}u_{s''l''}^{j''}\left[\frac{\partial^3\mathscr{V}^{\circ}}{\partial u_{sl}^{j}\,\partial u_{s'l'}^{j'}\,\partial u_{s''l''}^{j''}}\right]_0 \tag{2.119}$$

и т. д. Фактический расчет возникающих коэффициентов представляет очень сложную задачу, так как они зависят от геометрических факторов и третьих производных от межатомных потенциалов $\mathscr{V}$.

С такими *ангармоническими членами* связано несколько важных физических явлений. Из них наиболее известно *тепловое расширение*. Его не легко вывести непосредственно из выражений типа (2.119), но общая физическая идея достаточно проста. С ростом температуры увеличивается и амплитуда колебаний решетки, а значит, и среднеквадратичные значения смещений $\mathbf{u}_{sl}$ и т. д. Ангармонические члены дают вклад в свободную энергию кристалла, которая теперь не обязательно минимальна для колебаний вблизи принятой «равновесной» конфигурации, в которой каждое смещение $\mathbf{u}_{sl}$ равно нулю. При этом весь кристалл расширяется (или сжимается) до тех пор, пока не будет достигнут объем, при котором полная свободная энергия минимальна.

Ввиду отсутствия информации об ангармонических членах, необходимой для расчета из «первых принципов», можно феноменологически предположить, что частота колебаний решетки есть функция объема. Примем для простоты, что изменение объема ΔV приводит к относительному изменению частоты, одинаковому для всех мод:

$$\frac{\Delta \nu}{\nu} = -\gamma \frac{\Delta V}{V}. \tag{2.120}$$

Тогда полную свободную энергию кристалла как функцию объема можно записать в виде

$$F = \frac{1}{2} \frac{1}{\varkappa} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + kT \sum_{\mathbf{q}} \ln \left(2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \nu_{\mathbf{q}}}{2kT}\right). \tag{2.121}$$

Здесь первый член представляет потенциальную энергию, связанную со сжимаемостью $\varkappa$ твердого тела, рассматриваемого как упругий континуум. Второй член есть сумма свободных энергий различных колебательных мод решетки в том виде, в каком она обычно получается в статистической механике осцилляторов Бозе — Эйнштейна.

Дифференцируя по объему и пользуясь соотношением (2.120), находим условие минимума свободной энергии:

$$\frac{1}{\varkappa} \left(\frac{\Delta V}{V}\right) = \sum_{\mathbf{q}} \gamma \hbar \nu_{\mathbf{q}} \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{\hbar \nu_{\mathbf{q}}}{2kT} = \gamma \bar{\mathcal{E}}(T). \tag{2.122}$$

Здесь $\bar{\mathcal{E}}$ — энергия колебаний решетки при температуре T, определяемая формулой (2.48). Мы пришли, таким образом, к *формуле Грюнайзена*: расширение при температуре T пропорционально плотности средней тепловой энергии, т. е.

$$\frac{\Delta V}{V} = \varkappa \gamma \bar{\mathcal{E}}(T). \tag{2.123}$$

Коэффициент теплового расширения, будучи производной от расширения по температуре, пропорционален удельной теплоемкости C_V.

Сравнивая результат (2.123) с опытом, можно найти *постоянную Грюнайзена* γ. Обычно она близка к 2. Постоянная представляет собой безразмерный параметр, удобный для описания эффектов, связанных с ангармоничностью. Для модели Дебая соотношение (2.120) можно записать в виде

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln V}. \tag{2.124}$$

Отсюда ясно, что постоянная γ характеризует влияние изменения объема на температуру Дебая. В действительности это слишком упрощенная модель теплового расширения. Расширение по-разному воздействует на различные моды: значение параметра γ для продольных колебаний обычно гораздо больше, чем для поперечных. Поэтому вклады этих колебаний в правую часть (2.122) надо рассматривать порознь.

Ангармонизм влияет также и на упругие постоянные, которые меняются с изменением объема и температуры. Эти явления очень сложны и не описываются элементарной теорией; они зависят от ряда различных параметров.

§ 11. Фонон-фононное взаимодействие

С формальной точки зрения наиболее важное проявление ангармонизма состоит в нарушении динамической независимости различных мод решетки. Подставим, например, выражения (2.8) и (2.10) в формулу (2.119). Для случая решетки Бравэ можно написать

$$\mathscr{V}^{(3)} = \sum_{ll'l''} \mathbf{A}_{ll'l''} \vdots \mathbf{u}_l \mathbf{u}_{l'} \mathbf{u}_{l''} =$$

$$= \sum_{ll'l''} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''} \mathbf{A}_{ll'l''} \vdots \mathbf{U}_{\mathbf{q}} \mathbf{U}_{\mathbf{q}'} \mathbf{U}_{\mathbf{q}''} \exp\{i(\mathbf{q}\cdot l + \mathbf{q}'\cdot l' + \mathbf{q}''\cdot l'')\}. \tag{2.125}$$

Мы пользуемся здесь самыми компактными обозначениями для тензора коэффициентов третьего порядка и для скалярного произведения его на векторы смещения.

Выражение (2.125) надо учесть при составлении уравнений движения. Характер его можно проиллюстрировать, применяя, как и в случае тензора (2.6), принцип трансляционной инвариантности. Тензор коэффициентов в выражении (2.125) может зависеть только от относительного положения узлов l, l' и l''. Поэтому

$$\mathbf{A}_{ll'l''} = \mathbf{A}(\mathbf{h}', \mathbf{h}''), \tag{2.126}$$

где

$$\mathbf{h}' = \boldsymbol{l}' - \boldsymbol{l}, \quad \mathbf{h}'' = \boldsymbol{l}'' - \boldsymbol{l}.$$

Подставляя это в формулу (2.125), получаем

$$\mathscr{V}^{(3)} = \sum_{\boldsymbol{l}\mathbf{h}'\mathbf{h}''} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''} \mathbf{A}(\mathbf{h}', \mathbf{h}'') \vdots \mathbf{U}_{\mathbf{q}}\mathbf{U}_{\mathbf{q}'}\mathbf{U}_{\mathbf{q}''} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'')\cdot\boldsymbol{l}} e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{h}'} e^{i\mathbf{q}''\cdot\mathbf{h}''} =$$

$$= \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''} \left\{ \sum_{\mathbf{h}'\mathbf{h}''} \mathbf{A}(\mathbf{h}', \mathbf{h}'') e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{h}'} e^{i\mathbf{q}''\cdot\mathbf{h}''} \right\} \vdots \mathbf{U}_{\mathbf{q}}\mathbf{U}_{\mathbf{q}'}\mathbf{U}_{\mathbf{q}''} \sum_{\boldsymbol{l}} e^{i(\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'')\cdot\boldsymbol{l}} =$$

$$= \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{q}''} N\delta_{\mathbf{q}+\mathbf{q}'+\mathbf{q}'',\mathbf{g}} \mathbf{A}(\mathbf{q}', \mathbf{q}'') \vdots \mathbf{U}_{\mathbf{q}}\mathbf{U}_{\mathbf{q}'}\mathbf{U}_{\mathbf{q}''}. \qquad (2.127)$$

Итак, тензор коэффициентов связи между колебаниями есть фурье-образ тензора ангармонического члена. При более подробном рассмотрении можно заметить, что суммирование по $\boldsymbol{l}$ приводит к появлению множителя типа (2.92), который обращается в нуль, если не выполнено условие

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' = \mathbf{g}, \qquad (2.128)$$

где, как всегда, вектор $\mathbf{g}$ есть либо нуль, либо один из векторов обратной решетки. Таким образом, на квазиимпульсы колебаний, которые оказываются связанными, накладывается некоторое условие.

Это можно интерпретировать следующим образом. Рассмотрим ангармонические члены как возмущение колебательного движения решетки, подчиняющегося уравнениям (2.11). Эти уравнения с помощью канонического преобразования можно привести к системе уравнений движения независимых простых гармонических осцилляторов. Хорошо известно, что такие уравнения в в квантовой механике получаются из гамильтониана, который в свою очередь можно выразить через операторы рождения и уничтожения квантов колебаний каждого типа.

Действительно, можно показать, что справедливо равенство

$$\mathbf{U}_{\mathbf{q}} = -i \left(\frac{\hbar}{2NM\nu_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} \mathbf{e}_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{q}} - a^*_{-\mathbf{q}}), \qquad (2.129)$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ — единичный вектор поляризации колебания с волновым вектором $\mathbf{q}$, принадлежащего некоторой ветви спектра, а величины $a_{\mathbf{q}}$, $a^*_{\mathbf{q}}$ суть операторы уничтожения и рождения фонона данного типа. Вектор поляризации определяется, конечно, путем решения задачи на собственные значения (2.13) для частоты $\nu_{\mathbf{q}}$.

Гамильтониан, учитывающий лишь гармонический член, очень просто выражается через введенные операторы

$$\mathscr{H}_0 = \sum_{\text{По поляризациям}} \sum_{\mathbf{q}} \hbar\nu_{\mathbf{q}} (a_{\mathbf{q}} a^*_{\mathbf{q}} + a^*_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}). \qquad (2.130)$$

Собственные функции этого гамильтониана описывают состояния с заданным числом фононов. Например, в состоянии, описываемом функцией $|\, n_{\mathbf{q}} \rangle$, имеется $n_{\mathbf{q}}$ квантов $\mathbf{q}$-й моды. Подставляя выражение (2.129) в ангармонический член (2.127), получаем очень сложное выражение, содержащее произведения операторов $a_{\mathbf{q}}$, $a_{\mathbf{q}'}$ и т. д. Например, возникает член, содержащий (после перестановки некоторых символов) выражение

$$\delta_{\mathbf{q}-\mathbf{q}'-\mathbf{q}''}\, g a^{*}_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}'} a_{\mathbf{q}''}. \tag{2.131}$$

Если рассматривать его как возмущение, добавленное к невозмущенному гамильтониану $\mathscr{H}_0$, то он приводит к переходам, в которых возникает один фонон в состоянии $\mathbf{q}$ и уничтожается по одному фонону в состояниях $\mathbf{q}'$ и $\mathbf{q}''$. Правило отбора для такого перехода имеет вид

$$\mathbf{q}' + \mathbf{q}'' = \mathbf{q} - \mathbf{g}. \tag{2.132}$$

Оно напоминает условие (2.100). Если бы вектор $\mathbf{g}$ равнялся нулю, мы сказали бы, что квазиимпульс сохраняется: импульсы $\hbar\mathbf{q}'$ и $\hbar\mathbf{q}''$ уничтожаются и возникает импульс $\hbar\mathbf{q}$. Если вектор $\mathbf{g}$ не равен нулю, то квазиимпульс уже не сохраняется, но он может меняться лишь на величину $\hbar\mathbf{g}$. Таким образом, *взаимодействие фононов с фононами* приводит как к N-, так и к U-процессам подобно тому, что происходит при рассеянии внешнего пучка рентгеновских лучей. Имеются, очевидно, и другие процессы, в которых один фонон уничтожается, а два порождаются [они вызываются возмущением, сопряженным с (2.131)].

Можно показать, что для реальных процессов энергия должна сохраняться: в случае (2.132) должно быть

$$\hbar\nu_{\mathbf{q}'} + \hbar\nu_{\mathbf{q}''} = \hbar\nu_{\mathbf{q}}. \tag{2.133}$$

Это можно обосновать, рассматривая временну́ю зависимость функций, описывающих колебания решетки.

Очевидно, на самом деле коэффициенты фонон-фононного взаимодействия очень сложны, так как они получаются из ангармонических коэффициентов, перепутанных с векторами поляризации. Правила для реальных переходов между колебаниями различной поляризации также сложны, поскольку они зависят от возможности одновременно удовлетворить законам сохранения энергии и квазиимпульса. Ясно также, что могут быть процессы фонон-фононного взаимодействия и более высокого порядка, когда, скажем, n фононов уничтожается, а n' порождается. Такие процессы связаны либо с членами порядка $(n + n')$ разложения потенциальной энергии в ряд Тейлора, либо с членами высшего порядка теории возмущений. При этом должны удовлетворяться правила отбора, аналогичные (2.128), — полное изменение квази-

импульса должно быть равно $\hbar\mathbf{g}$, где $\mathbf{g}$ — либо нуль, либо вектор обратной решетки.

Процессы фонон-фононного взаимодействия важны в теории решеточной проводимости. Мы вернемся к этому вопросу в § 10 гл. 7.

Изложенный выше подход к динамике решетки нуждается в известной модификации при переходе к описанию *квантовых кристаллов* (особенно твердого гелия), в которых амплитуда нулевых колебаний атомов сравнима с постоянной решетки. В этом случае ряды нестационарной теории возмущений, составленные из коэффициентов все более и более высокого порядка (описывающих последовательно все более и более сложные процессы взаимодействия фононов), уже не сходятся абсолютно. Формально можно получить даже *отрицательные* значения силовых постоянных второго порядка (2.4), вычисляемых как производные от потенциальной энергии при равновесном расположении атомов решетки. Во избежание этих несуразностей следует воспользоваться одним из стандартных приемов *теории многих тел*, например *диаграммной техникой* или *разложением по связанным группам*. Таким путем можно было бы *перенормировать* все коэффициенты взаимодействия, выполнив суммирование тех или иных бесконечных подпоследовательностей ряда теории возмущений. Альтернативный путь, физически более прозрачный, состоит в выборе пробных атомных функций в духе *метода Хартри* и в отыскании вариационных условий, налагаемых на параметры. Результаты в обоих случаях оказываются почти одинаковыми. Фононный спектр, энергия взаимодействия фононов с фононами и т. д. имеют вполне нормальный вид; однако эффективные силовые постоянные, равно как и коэффициенты более высоких порядков, следует определять *самосогласованным путем*. Так, вместо (2.4) надо писать примерно следующее:

$$\mathbf{G}_{ll'} = \left\langle \left| \frac{\partial^2 \mathscr{V}^0}{\partial \mathbf{u}_l \, \partial \mathbf{u}_{l'}} \right| \right\rangle, \tag{2.134}$$

причем производные от потенциальной энергии по смещениям *усредняются* с волновой функцией фононов $|\,\rangle$, соответствующей тем же значениям силовых постоянных.

§ 12. Колебания неидеальной решетки

Кристаллы, с которыми мы имеем дело на опыте, никогда не бывают идеальными, равно как и бесконечно протяженными. По этой причине необходимо рассмотреть, как влияют структурные дефекты и наличие поверхностей на колебания решетки. Это — проблема, не имеющая конца. Она ведет к таким трудным задачам, как динамика полностью неупорядоченных систем, напри-

мер жидкостей или стекол. И все же, даже ограничившись рассмотрением только изолированных дефектов, например атомов замещения с другой массой, мы уже сможем понять ряд интересных физических явлений.

Существенные моменты рассуждения обычно затемняются множеством тривиальных деталей. Чтобы уменьшить кажущуюся сложность вычислений, воспользуемся абстрактными матричными обозначениями, в которых, например, общие уравнения колебаний *идеальной* решетки Бравэ принимают вид

$$\mathbf{L}(\nu^2)\, u = 0 \tag{2.135}$$

вместо

$$M\nu^2 \mathbf{u}_l - \sum_{l'} \mathbf{G}_{ll'} \cdot \mathbf{u}_{l'} = 0. \tag{2.136}$$

В этих уравнениях, не отличающихся по существу от уравнений (2.5), столбец u заменяет набор векторов смещения $\mathbf{u}_l$ для колебания с частотой ν при межатомных силах, характеризующихся константами $\mathbf{G}_{ll'}$. *Динамическая матрица* $\mathbf{L}$ имеет симметрию решетки. Согласно § 1 настоящей главы, каждая фононная частота $\nu = \nu_{\mathbf{q}}$ есть корень уравнения (2.135). Взяв такой корень и решая с ним уравнение (2.13) для собственных векторов, можно найти нормированный вектор поляризации $\mathbf{U}_{\mathbf{q}}$, соответствующий данному фононному состоянию

$$\mathbf{u}_l = \mathbf{U}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot l}. \tag{2.137}$$

Предположим теперь, что мы изменили на δM массу атома в в узле $l = 0$ (фактически это произвольный узел) и (или) изменили на $\delta \mathbf{G}_{ll'}$ константы взаимодействия этого атома с его соседями в кристалле. Тогда динамические уравнения (2.136) примут вид

$$M\nu^2 \mathbf{u}_l - \sum_{l'} \mathbf{G}_{ll'} \cdot \mathbf{u}_{l'} + \delta M \nu^2 \mathbf{u}_0 + \sum_{l'} \delta \mathbf{G}_{ll'} \cdot \mathbf{u}_{l'} = 0. \tag{2.138}$$

Символически это можно записать следующим образом:

$$\mathbf{L}u + \delta\mathbf{L}u = 0. \tag{2.139}$$

Таким образом, изменение физической системы проявляется как возмущение динамической матрицы первоначально идеального кристалла.

В специальном случае линейной цепочки [ср. (2.15)] эти уравнения можно решить более или менее непосредственно. Однако *метод функций Грина* имеет более широкую область применимости; вместе с тем он, вероятно, и не сложнее. Фокус состоит в том, чтобы переписать уравнение (2.138) в алгебраически эквивалентном виде

$$(1 + \mathbf{R}\delta\mathbf{L})\, u = 0, \tag{2.140}$$

где *резольвента*, или *функция Грина* $\mathbf{R}$, есть матрица, обратная динамической матрице $\mathbf{L}$. Если матрица $\mathbf{R}$ существует и ее можно вычислить, то остается лишь решить линейные уравнения, записанные символически в виде (2.140).

Резольвента должна зависеть от ν^2, поскольку она определяется абстрактной формулой

$$\mathbf{R}(\nu^2)\,\mathbf{L}(\nu^2) = \mathbf{1}. \tag{2.141}$$

Нетрудно убедиться, что собственные векторы (2.137) дают нам полное решение задачи: пользуясь свойством ортогональности этих векторов как решений (2.13) и проводя стандартные вычисления, получаем для матрицы $\mathsf{R}(\nu^2)$ выражение

$$\mathbf{R}_{ll'}(\nu^2) = \frac{1}{NM}\sum_{\mathbf{q}} \frac{\mathbf{U}_{\mathbf{q}}^{*}\mathbf{U}_{\mathbf{q}}}{\nu^2-\nu_{\mathbf{q}}^2}\, e^{i\mathbf{q}\cdot(l-l')}. \tag{2.142}$$

Для простоты мы здесь опять предполагаем, что суммирование по всем волновым векторам $\mathbf{q}$ включает также и суммирование по различным состояниям поляризации фононов. В правой части (2.142) подразумевается обычное тензорное произведение двух декартовых векторов, дабы отразить тот факт, что динамическая матрица представляет собой тензор. Это, однако, тоже есть довольно тривиальное обобщение формул, которые можно было бы написать, например, для одномерной цепочки.

В принципе мы могли бы вычислить сумму в (2.142) для всех значений разности $(l - l')$. Практически, однако, в этом нет необходимости, поскольку возмущение $\delta\mathbf{L}$ предполагается сильно локализованным в окрестности дефектного узла. Пусть, например, в качестве примеси взят изотоп. Тогда в уравнении (2.138) фигурирует только изменение массы. Подставляя (2.142) в (2.140), получаем уравнение только для $\mathbf{u}_0$ — вектора смещения, относящегося к дефектному узлу. Это уравнение содержит лишь сумму, определяющую $\mathbf{R}_{00}(\nu^2)$:

$$\left\{\mathbf{1} + \frac{\delta M}{M}\,\frac{\nu^2}{N}\sum_{\mathbf{q}} \frac{\mathbf{U}_{\mathbf{q}}^{*}\mathbf{U}_{\mathbf{q}}}{\nu^2-\nu_{\mathbf{q}}^2}\right\}\cdot\mathbf{u}_0 = 0. \tag{2.143}$$

Условие обращения в нуль детерминанта 3-го порядка, соответствующего тензору в фигурных скобках, дает уравнение для ν^2, т. е. определяет частоты нормальных колебаний решетки, содержащей дефекты. В более сложных случаях, когда изменяются и силовые постоянные, относящиеся к нескольким узлам, получатся, очевидно, аналогичные уравнения, однако порядок детерминантов будет более высоким.

К сожалению, эти уравнения трудно решить — даже элементарный случай изотопа в качестве примеси замещения исследован только численно. Однако, чтобы понять, что происходит, достаточ-

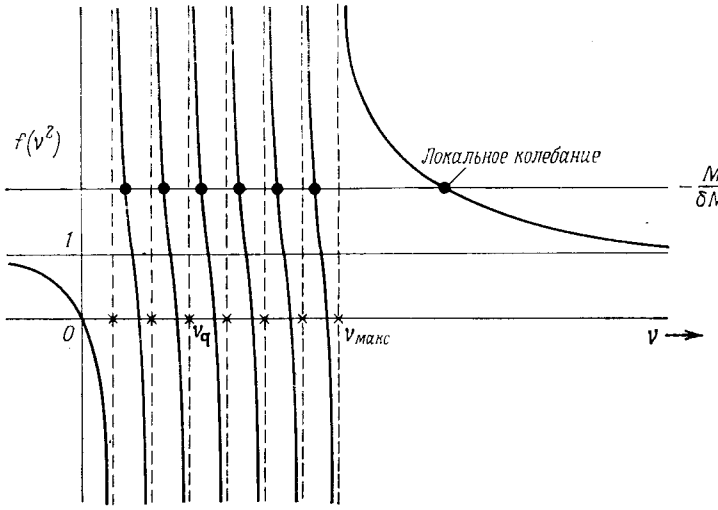
но рассмотреть равенство (2.143) как скалярное уравнение, игнорируя геометрические факторы (вроде векторного характера $\mathbf{u}_0$). Тогда частоты нормальных колебаний будут корнями уравнения вида

$$1+\frac{\delta M}{M}\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}\frac{\nu^2}{\nu^2-\nu_{\mathbf{q}}^2}=0. \tag{2.144}$$

Эти корни можно найти графически (фиг. 34). Мы ищем точки, в которых функция

$$f(\nu^2)\equiv\frac{1}{N}\sum_{\mathbf{q}}\frac{\nu^2}{\nu^2-\nu_{\mathbf{q}}^2} \tag{2.145}$$

пересекает горизонтальную линию, отвечающую ординате $(-M/\delta M)$.



Фиг. 34. Графическое решение уравнения (2.143) для спектра колебаний решетки с изотопной примесью.

Пусть, например, величина δM отрицательная. Тогда каждый корень уравнения (2.144) должен лежать выше соответствующего полюса $\nu_{\mathbf{q}}^2$ функции $f(\nu^2)$; частоты нормальных колебаний возмущенной системы располагаются между частотами для идеального кристалла. Но величины $\nu_{\mathbf{q}}$ распределены всюду плотно, образуя *зону*: расстояния между ними стремятся к нулю как $1/N$. Следовательно, новые решения в большинстве своем не отличаются от старых. Из фиг. 34, однако, видно, что самый большой корень ничем не ограничен и может отодвигаться от потолка зоны, $\nu_{макс}$,

на конечное расстояние. Для значений ν, превышающих $\nu_{\text{макс}}$, сумму (2.145) можно приближенно заменить интегралом со спектральной плотностью (2.65). Именно

$$\overline{f}(\nu^2) = \int^{\nu_{\text{макс}}} \frac{\nu^2 \mathscr{D}(\nu')}{\nu^2 - \nu'^2}\, d\nu'. \qquad (2.146)$$

Частота особого колебания, возникающего из-за неидеальности, определяется из условия равенства функции (2.146) величине $(-M/\delta M)$.

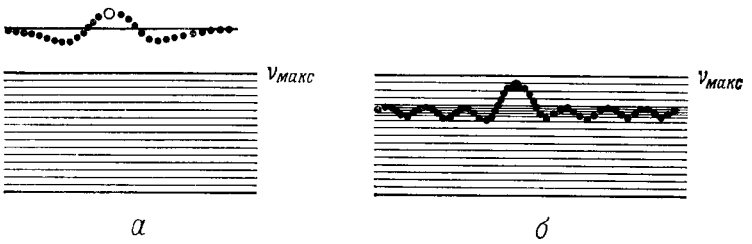
Рассматриваемое особое колебание должно быть *локализованным*. Это утверждение вытекает из общей теоремы — *волновое число колебательного движения решетки при частоте, лежащей вне спектра нормальных колебаний, должно быть мнимым*. Возьмем модель линейной цепочки, рассмотренную в § 2 настоящей главы. Полагая в (2.16) $q = i\varkappa$ и решая уравнение (2.15), получаем, подобно (2.18),

$$\nu_\varkappa = \sqrt{\frac{\alpha}{M} 2 \operatorname{sh}\left(\frac{\varkappa a}{2}\right)}. \qquad (2.147)$$

Этому соотношению можно удовлетворить при любом значении $\nu_\varkappa$. Разумеется, такое аналитическое решение, рассматриваемое как нормальное колебание идеальной решетки, физически не дозволено: ему отвечает амплитуда смещения u_l, которая нарастает (или затухает) вдоль цепочки как $\exp(\pm\varkappa l)$ и потому не удовлетворяет циклическим граничным условиям. В то же время в неидеальном кристалле условия вблизи дефекта могут быть такими, что амплитуда колебания будет затухать при удалении от дефекта во всех направлениях; соответственно на отдаленных границах образца она оказывается пренебрежимо малой. Говоря физически, примесный атом, для которого нарисована фиг. 34, будучи легче окружающих атомов кристалла, имеет и более высокие собственные частоты независимых колебаний «эйнштейновского» типа. Это проявляется как нормальное колебание, частота которого лежит выше зоны делокализованных фононных колебаний. При таком локальном колебании совместно с атомом примеси движется лишь небольшое число соседних атомов решетки (фиг. 35, *а*).

Таким же образом можно исследовать и другие примеры колебаний, локализованных вблизи узла с дефектом. Те же эффекты будут иметь место, например, если увеличить силовые постоянные в окрестности некоторого атома. С другой стороны, атом с увеличенной массой имеет более низкую эйнштейновскую частоту, и потому должны наблюдаться локализованные колебания, отщепившиеся от *нижнего* края обычной зоны, например от зоны оптических фононов в двухатомных кристаллах.

Интересно, что теория *поверхностных колебаний* строится по той же схеме. Конечно, можно было бы воспользоваться и стандартной трактовкой *волн Рэлея* и *Лява* на свободной поверхности сплошной среды, заимствовав ее из классической теории упругости с добавлением, может быть, только дебаевского ограничения на величину волнового вектора, параллельного плоскости поверхности. Однако такие волны соответствуют колебаниям, локализованным у поверхности и экспоненциально затухающим в глубь кристалла. И хотя соответствующая задача для дискретной решетки представляется очень сложной, многое можно понять,



Фиг. 35. *а* — локальная мода колебаний легкой примеси, расположенная выше фононной зоны; *б* — резонансная мода колебаний тяжелой примеси, расположенная внутри фононной зоны.

рассматривая систему как линейную цепочку плоскостей решетки, простирающуюся в одном направлении от большого дефекта — плоской поверхности. Силовые постоянные на последней равны нулю. Поэтому в двухатомных кристаллах изучаемые колебания попали бы в щель между ветвями оптического и акустического фононного спектров. Поверхностные колебания могут дать заметный вклад в удельную теплоемкость маленьких кристаллитов, а также могут играть важную роль в некоторых электронных устройствах.

Характеристическая частота локализованных колебаний примеси непосредственно наблюдается при оптическом поглощении в инфракрасном диапазоне (см. § 4 гл. 8). Интересно, кроме того, отметить, что примесь с частотой собственных колебаний, лежащей *внутри* фононной зоны, также создает линию поглощения, хотя и несколько уширенную. В простом случае с изотопом в качестве примеси [уравнение (2.143)] это соответствует положительному значению δM. Мы имеем здесь дело с примером *резонанса*: при соответствующей частоте амплитуда колебаний узла с примесью гораздо больше, чем у остальных узлов кристалла. Однако она не убывает экспоненциально с расстоянием и потому колебание оказывается не строго локализованным (фиг. 35, *б*). Не удивитель-

но также, что такая примесь очень сильно рассеивает фононы данной частоты.

Теория резонансных мод представляет собой по существу просто аналитическое продолжение теории локализованных состояний. Резонансная частота находится из уравнения (2.144), в котором сумма $f(\nu^2)$ заменяется главным значением интеграла $\overline{f}(\nu^2)$ (2.146). В то же время *ширина* резонанса определяется мнимой частью того же интеграла, вычисляемого теперь при $\nu < \nu_{\text{макс}}$. Доказательство этих утверждений обычно дается в связи с решением уравнения Шредингера для квантовой частицы в сферически симметричной потенциальной яме. Те же рассуждения применимы, однако, и к волнам в сплошных средах и в регулярных решетках.

ГЛАВА 3

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Есть шестьдесят девять способов сочинять песни племен, и каждый из них правильный.

Киплинг

§ 1. Свободные электроны

Рассмотрим твердый натрий. Каждый атом его содержит 11 электронов. Но 10 из них находятся в состояниях, которые сильно связаны с ядром и образуют ион с суммарным положительным зарядом $+|e|$. В свободном атоме остающийся электрон движется по некоторой орбите в поле этого иона. Когда атомы сближаются, образуя твердое тело, эти орбиты перекрываются. Перекрытие, как можно показать, оказывается настолько сильным, что схема квантования, в которой каждый электрон локализован вблизи своего атома, становится непригодной. Ее необходимо заменить схемой, в которой волновая функция электрона представляет собой решение уравнения Шредингера для движения в поле всех ионов. Итак, с самого начала мы различаем *внутренние электроны*, которые рассматриваются как почти полностью локализованные, и *валентные электроны*, или *электроны проводимости*, которые надо описывать *функциями Блоха*; последние отличны от нуля во всем кристалле.

В настоящей главе мы воспользуемся *одноэлектронной моделью*, т. е. пренебрежем всеми взаимодействиями, обусловленными кулоновским отталкиванием, между валентными электронами. Соответствующие эффекты — *корреляция* и *обмен* — рассматриваются в гл. 5. При описании взаимодействия внутренних электронов друг с другом или с валентными электронами такие эффекты обычно включают в определение потенциала $\mathscr{V}(\mathbf{r})$, действующего на каждый валентный электрон при его движении в кристалле. Предполагается, например, что потенциал $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ вычислен как хартриевский или хартри-фоковский потенциал ионов.

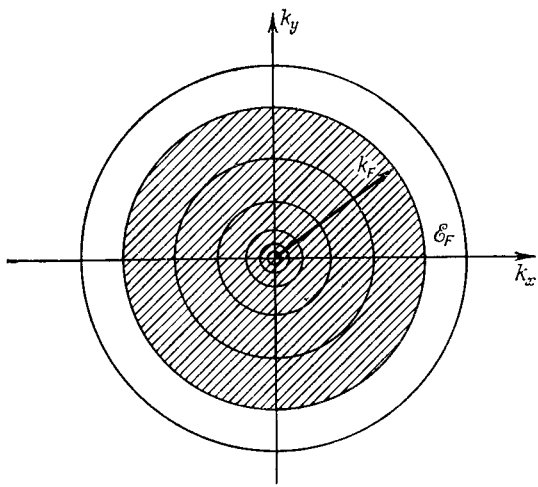
Радикального упрощения достигают, предполагая, что потенциал $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ постоянен. При этом электроны автоматически оказываются в состояниях, описываемых плоскими волнами

$$|\mathbf{k}\rangle = \psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \qquad (3.1)$$

с энергией

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{3.2}$$

Как мы видели в § 5 гл. 1, эти состояния удовлетворяют теореме Блоха. Поверхности постоянной энергии суть сферы в **k**-пространстве. Разрешенные значения вектора **k** распределены в этом пространстве с плотностью $V/8\pi^3$. На самом деле каждому значению вектора **k** отвечают два состояния электрона с противоположно направленными спинами. Если в единице объема конфигурационного пространства имеется ZN электронов (т. е. Z электронов на атом, 1 атом на элементарную ячейку и N элементарных



Фиг. 36. Поверхность Ферми для свободных электронов.

ячеек на единицу объема), то, чтобы удовлетворить принципу Паули, нужно заполнить все состояния с волновыми числами, не превосходящими k_F, где

$$\frac{4}{3}\pi k_F^3 \frac{2}{8\pi^3} = ZN,$$

или

$$k_F = (3\pi^2 ZN)^{1/3}. \tag{3.3}$$

Говорят, что *поверхность Ферми* представляет собой сферу с радиусом k_F (фиг. 36). *Энергия Ферми*, или *уровень Ферми*, — это максимальная энергия, достижимая при таком распределении электронов:

$$\mathscr{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \tag{3.4}$$

Заметим, что радиус сферы Ферми сравним с радиусом сферы Дебая. Действительно, из сопоставления соотношений (3.3) и (2.53) получаем

$$k_F = \left(\frac{Z}{2}\right)^{1/3} q_D. \tag{3.5}$$

Это означает, что длина волны электрона на уровне Ферми сравнима с межатомным расстоянием

$$\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F} \sim \left(\frac{2}{Z}\right)^{1/3} \cdot 2{,}6 r_s, \tag{3.6}$$

где r_s есть радиус сферы Вигнера — Зейтца.

§ 2. Дифракция валентных электронов

Об ограниченности модели свободных электронов свидетельствует только что полученный результат: электроны на уровне Ферми находятся в состояниях с длиной волны, сравнимой с постоянной решетки. При этом должны иметь место сильные дифракционные эффекты, даже если потенциал $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ не слишком заметно отличается от постоянного. Будем рассматривать этот потенциал как возмущение и положим

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} + \langle \mathbf{k} | \mathscr{V} | \mathbf{k} \rangle + {\sum_{\mathbf{k}'}}' \frac{|\langle \mathbf{k} | \mathscr{V} | \mathbf{k}' \rangle|^2}{\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}'}}, \tag{3.7}$$

где применяются дираковские обозначения матричных элементов потенциала между невозмущенными состояниями (3.1) и

$$\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} \equiv \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{3.8}$$

Очевидно, потенциал $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ обладает периодичностью решетки. Как показано в § 6 гл. 2, в таком случае матричные элементы его обращаются в нуль, если вектор $(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ не равен какому-либо вектору обратной решетки. Принимая во внимание равенство (2.78), получаем немедленно

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} + \mathscr{V}_0 + \sum_{\mathbf{g} \neq 0} \frac{|\mathscr{V}_{\mathbf{g}}|^2}{\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}}, \tag{3.9}$$

где $\mathscr{V}_{\mathbf{g}}$ есть фурье-компонента потенциала $\mathscr{V}$ для вектора обратной решетки $\mathbf{g}$ [как и в формуле (1.15)].

Возникает вопрос: насколько удовлетворительно такое разложение? Должны быть выполнены два условия:

1) фурье-компоненты $\mathscr{V}_{\mathbf{g}}$ должны быстро стремиться к нулю при увеличении вектора $\mathbf{g}$;

2) не должно быть вырождения невозмущенных состояний, связываемых возмущением, т. е. не должно иметь место равенство

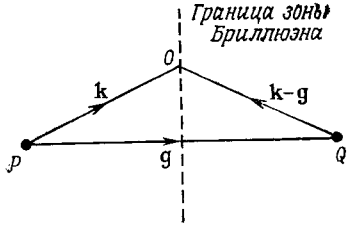
$$\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}. \tag{3.10}$$

Условие 1 пока не будем рассматривать (мы вернемся к нему позже).

Условие вырождения (3.10) эквивалентно равенству

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k} - \mathbf{g}|. \tag{3.11}$$

Геометрически это означает, что конец вектора $\mathbf{k}$ лежит на перпендикуляре к вектору $\mathbf{g}$, проходящем через его середину (фиг. 37). Иными словами, *простое разложение теории возмущений* (3.9) *несправедливо, когда вектор* $\mathbf{k}$ *лежит на границе зоны Бриллюэна* (*или вблизи нее*). Формулу (3.9) можно применять, лишь когда сфера невозмущенных состояний не достигает границы зоны Бриллюэна — практически даже для одновалентных металлов это условие выполняется редко.



Фиг. 37.

Заметим, что на фиг. 37 изображено в сущности не что иное, как построение Эвальда (фиг. 29, *б*), описывающее когерентную брэгговскую дифракцию электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$ в направлении вектора $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{g}$. В обоих случаях геометрическое условие состоит в том, что треугольник OPQ должен быть равнобедренным, причем его основанием PQ служит вектор обратной решетки $\mathbf{g}$. Таким образом, мы подтвердили расчетом утверждение о том, что валентные электроны испытывают дифракцию на решетке так же, как и электроны, падающие извне.

Чтобы отыскать решение в окрестности границы зоны Бриллюэна, надо явно рассмотреть уравнения теории возмущений. Свойство периодичности решетки приводит, в частности, к тому, что потенциал может связывать лишь состояния с волновыми векторами, различающимися на вектор обратной решетки $\mathbf{g}$. Поэтому мы принимаем, что волновую функцию можно разложить в ряд

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}}. \tag{3.12}$$

Если этот ряд подставить в уравнение Шредингера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathscr{V}(\mathbf{r}) \right\} \psi_{\mathbf{k}} = \mathscr{E}(\mathbf{k})\,\psi_{\mathbf{k}} \tag{3.13}$$

и помножить последнее на один из членов разложения (3.12), то получатся линейные уравнения для коэффициентов α

$$\{\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} - \mathscr{E}(\mathbf{k})\}\,\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{g}'} \mathscr{V}_{\mathbf{g}'-\mathbf{g}}\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}'} = 0, \tag{3.14}$$

причем вектор $\mathbf{g}$ принимает все значения (включая $\mathbf{g} = 0$ и $\mathbf{g}' = 0$). Как известно, простая формула теории возмущений (3.9) получается, если считать малыми все коэффициенты $\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$, кроме коэффициента $\alpha_{\mathbf{k}}$. Действительно, тогда

$$\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \approx \frac{\mathscr{V}_{-\mathbf{g}}}{\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{g}}}. \tag{3.15}$$

Именно это допущение становится несправедливым, когда вектор $\mathbf{k}$ лежит вблизи границы зоны Бриллюэна, например вблизи границы, проходящей через середину вектора $\mathbf{G}$. Коэффициент при функции $\exp\{i\,(\mathbf{k} - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}\}$ становится тогда столь же важным, сколь и коэффициент при исходной невозмущенной волновой функции. По существу здесь происходит брэгговское отражение электронов от решетки точно так же, как если бы это был внешний электронный пучок. Условие (3.11) эквивалентно условиям (2.79) и (2.80) (см. § 6 гл. 2). При составлении волновой функции стационарного состояния падающий и дифрагированный пучки должны рассматриваться на равных правах.

Приближенное решение задачи можно получить, отбрасывая в уравнениях (3.14) все коэффициенты, кроме упомянутых двух. Тогда, сдвигая начало отсчета энергии на $\mathscr{V}_0$, мы приходим к системе двух уравнений

$$\begin{aligned} \{\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}(\mathbf{k})\}\,\alpha_{\mathbf{k}} + \mathscr{V}_{\mathbf{G}}\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} &= 0, \\ \mathscr{V}_{-\mathbf{G}}\alpha_{\mathbf{k}} + \{\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} - \mathscr{E}(\mathbf{k})\}\,\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{G}} &= 0. \end{aligned} \tag{3.16}$$

Детерминант ее квадратичен по $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, и нули его даются выражением

$$\mathscr{E}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}(\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} + \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{G}})^2 + 4\,|\mathscr{V}_{\mathbf{G}}|^2}. \tag{3.17}$$

(Здесь принято во внимание, что $\mathscr{V}_{-\mathbf{G}} = \mathscr{V}^*_{\mathbf{G}}$.) Таким образом, функции $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ и $\exp[i\,(\mathbf{k} - \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}]$ смешиваются и возникают новые волновые функции ψ^+ и ψ^-, принадлежащие собственным значениям энергии $\mathscr{E}^+$ и $\mathscr{E}^-$.

Для простоты рассмотрим, что́ происходит в одномерном случае. Вблизи точки $k = 0$ разность невозмущенных энергий столь велика, что слагаемым $4\,|\mathscr{V}_{\mathbf{G}}|^2$ можно пренебречь. Находим

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) \sim \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}}. \tag{3.18}$$

Таким образом, волновой функции ψ^- отвечает параболический закон дисперсии, характерный для свободного электрона. В точке

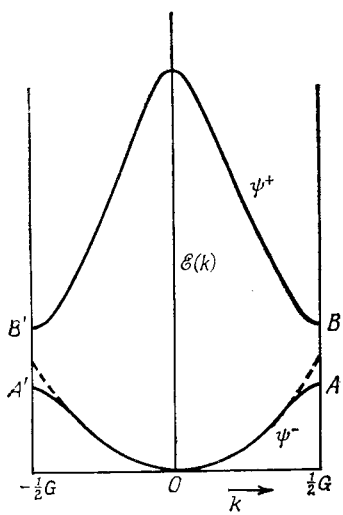
$k = {}^1/_2 G$, т. е. на границе зоны Бриллюэна, обеим невозмущенным волновым функциям отвечает одна и та же энергия; поэтому

$$\mathscr{E}^-\left(\frac{1}{2}G\right) = \mathscr{E}^0_{1/2G} - |\mathscr{V}_G|. \tag{3.19}$$

Энергия электрона в состоянии с волновой функцией ψ^- по сравнению с энергией свободного электрона уменьшается на $|\mathscr{V}_G|$. Так обстоит дело в точке A на фиг. 38. Состоянию с волновой функцией ψ^+ на границе зоны отвечает энергия

$$\mathscr{E}^+\left(\frac{1}{2}G\right) = \mathscr{E}^0_{1/2G} + |\mathscr{V}_G|. \tag{3.20}$$

Это значение выше, чем для свободного электрона. Если вектор k изменяется в пределах зоны Бриллюэна, то энергия рассматриваемого состояния при уменьшении k стремится к $\mathscr{E}^0_{k-G}$. Таким образом, возникают две энергетические *зоны*, разделенные щелью AB шириной $2|\mathscr{V}_G|$.



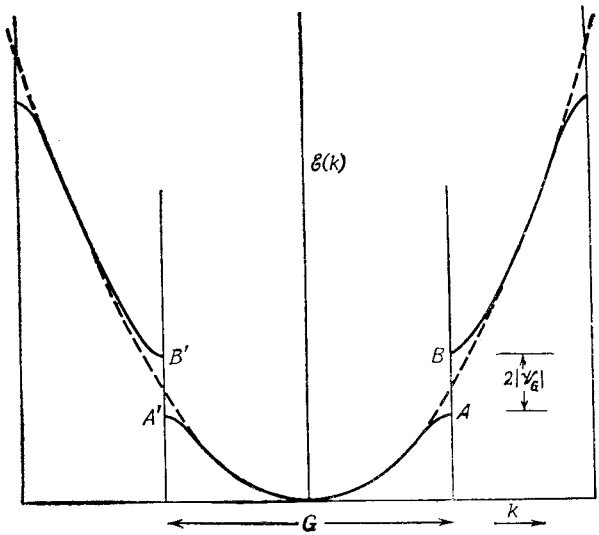
Фиг. 38. Энергия электрона в одномерном случае (схема приведенных зон).

Поучительно сравнить фиг. 38 с фиг. 14. Под действием периодического потенциала схема приведенных зон, довольно искусственная в случае свободного электрона, разбивается на энергетические зоны. Этот результат можно представить иначе, если начертить ветвь ψ^+ во второй зоне в *схеме расширенных зон* (фиг. 39). При этом яснее видно, как параболический закон дисперсии превращается в возмущенный энергетический спектр — вводятся лишь разрывы на границах зоны Бриллюэна. Это явление аналогично рассмотренному в § 2 гл. 2 (фиг. 19, *в*), где введение двух различных масс привело к расщеплению колебательного спектра решетки.

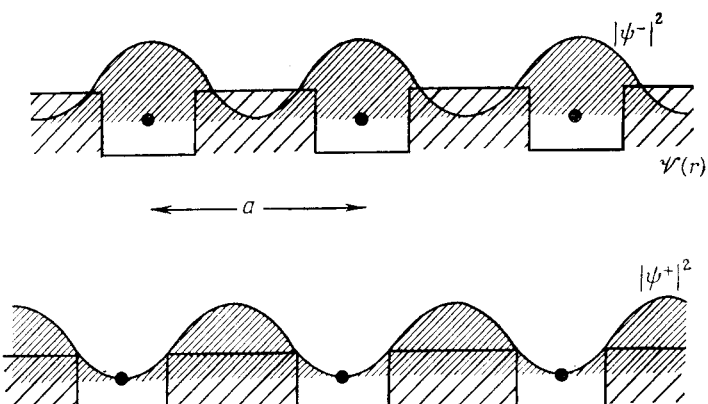
Чтобы лучше понять происходящее, найдем волновые функции в точке $k = {}^1/_2 G$. Пусть величина $\mathscr{V}_G$ отрицательна. Из формул (3.12) и (3.16) находим

$$\psi^- = \frac{e^{i1/2Gr} + e^{-i1/2Gr}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}\cos\frac{1}{2}Gr \tag{3.21}$$

$$\psi^+ = \sqrt{2i}\sin\frac{1}{2}Gr. \tag{3.22}$$



Фиг. 39. Энергия электрона в одномерном случае (схема расширенных зон).



Фиг. 40. Периодический потенциал и концентрация электронов в состояниях *s*- и *p*-типа.

Таким образом, функция $|\psi^-|^2$ велика вблизи точки $r = 0$, а также вблизи любого узла рассматриваемой линейной цепочки. Она описывает состояние, в котором электроны сконцентрированы вблизи атомов. Этого как раз и следовало ожидать. *Отрицательные* величины $\mathscr{V}_G$ соответствуют периодическому потенциалу (фиг. 40), который сам отрицателен вблизи каждого атома, т. е. потенциалу *притяжения* для электронов. Таким образом, энергия в состоянии с волновой функцией ψ^- понижена за счет захвата электрона потенциальными ямами атомов. Подобным же образом энергия в состоянии с волновой функцией ψ^+ увеличена, так как теперь плотность электронов больше в областях с положительным потенциалом. По аналогии с классификацией атомных состояний можно сказать, что функция ψ^- описывает состояние s-типа, а функция ψ^+ — состояние p-типа.

Заметим, между прочим, что разложение (3.12) обеспечивает выполнение теоремы Блоха (1.58) для функции $\psi_{\mathbf{k}}$. Можно написать

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{g} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} e^{-i\mathbf{g}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{3.23}$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — периодическая функция с периодом решетки [как и в формуле (1.60)].

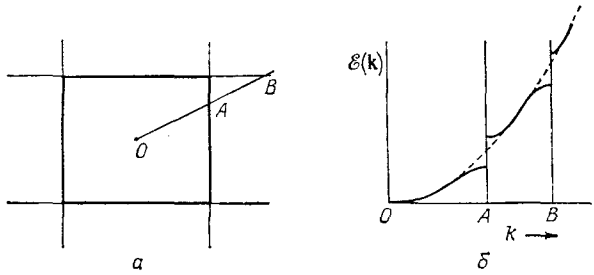
Видно также, что волновые функции в точках A и A' на фиг. 39 тождественны; обе они даются формулой (3.21). Аналогично функция $\psi^+(^1/_2 G)$ совпадает с точностью до постоянной с функцией $\psi^+(-^1/_2 G)$, так что точки B и B' на зонной схеме фиг. 38 и 39 эквивалентны. Здесь мы сталкиваемся с проявлением закономерностей, рассмотренных в § 5 гл. 1, где было показано, что волновой вектор любого состояния определен лишь с точностью до вектора обратной решетки.

§ 3. Модель почти свободных электронов

Закономерности, установленные в одномерном случае, можно обобщить на случай трех измерений. Рассматривая изменение функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ по некоторому определенному направлению в $\mathbf{k}$-пространстве, легко убедиться, что она изображается параболой, характерной для свободного электрона; при пересечении границ зоны Бриллюэна функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ испытывает разрывы (фиг. 41). Величина разрыва зависит от интенсивности соответствующей фурье-компоненты потенциала. Если граница зоны Бриллюэна перпендикулярна вектору обратной решетки $\mathbf{G}$ и делит его пополам, то по порядку величины разрыв будет равен $2|\mathscr{V}_{\mathbf{G}}|$. Такой разрыв появляется всякий раз, когда линия постоянной энергии пересекает границу зоны. Таким образом, сфера свободных электронов, которая проходила бы через точку O (фиг. 42), расщепляет-

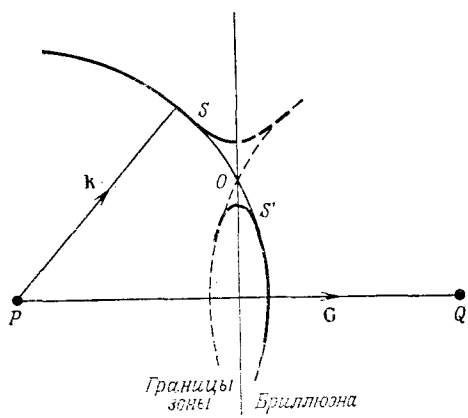
ся на отрезок гиперболоида S, расположенный внутри зоны и описываемый одним из корней (3.17), и ветвь S', лежащую за границей зоны.

Следовательно, функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ непрерывна внутри первой зоны Бриллюэна, но испытывает разрыв при пересечении границы



Фиг. 41. Функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ имеет разрывы на границах зоны Бриллюэна вдоль линии OAB.

этой зоны в любой точке. Отсюда вытекает один из наиболее замечательных выводов теории: *некоторым значениям энергии могут не соответствовать никакие электронные состояния*, иначе говоря в энергетическом спектре могут появиться *щели*. Электронные уровни энергии образуют энергетические *зоны*. Это — фундаментальное свойство; оно обусловливает многие другие свойства металлов и полупроводников. Природа его — в брэгговском отражении. На электронные волновые функции «накладывается» периодичность решетки, что и приводит к расщеплению энергии.

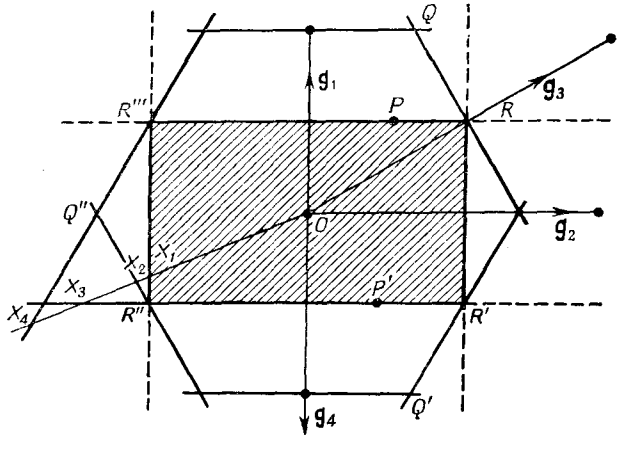


Фиг. 42. Разрыв линий постоянной энергии на границе зоны Бриллюэна.

Рассмотрим теперь задачу об определении функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. Вычисления предыдущего параграфа подсказывают путь ее решения. Воспользуемся уравнениями (3.14) для коэффициентов разложения (3.12). Выделим все члены, соответствующие коэффициентам при волновых функциях, которые могут перемещаться по причине близости точки $\mathbf{k}$ к границе зоны Бриллюэна. Решая соответствующее секулярное уравнение, найдем

энергию $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. Далее, с помощью ряда теории возмущений типа (3.9) можно найти поправки к полученному решению, учитывающие влияние прочих фурье-компонент потенциала.

Эта процедура называется методом *почти свободных электронов*. Им можно пользоваться, если ряд, содержащий фурье-компоненты $\mathscr{V}_{\mathbf{g}}$, быстро сходится. Такая сходимость, однако, представляется неправдоподобной. Действительно, функция $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ есть потенциал системы ионов. Известно, что поле вблизи центра иона очень сильное — функция $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ имеет глубокий и резкий провал вблизи каждого узла решетки. Следовательно, она имеет



Фиг. 43. Разрывы функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ могли бы возникнуть в точках X_1, X_2, X_3, X_4 в прямоугольной обратной решетке.

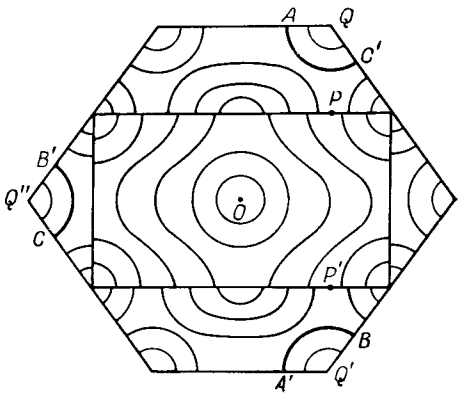
и фурье-компоненты с очень малой длиной волны. Поэтому величина $\mathscr{V}_{\mathbf{g}}$ может быть велика для значений длин $\mathbf{g}$, во много раз превышающих размеры первой зоны Бриллюэна. Кроме того, можно утверждать, что функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ внутри иона должна вести себя подобно атомной волновой функции — с несколькими осцилляциями, соответствующими большой кинетической энергии. Это опять означает, что в представлении (3.12) нужно сохранить много членов вплоть до самых коротких длин волн.

Изложенные соображения сводят на нет значение метода почти свободных электронов как практически приемлемой схемы расчета зонной структуры. Оказывается, однако, что его можно сделать формально пригодным для этой цели, если ввести представление о псевдопотенциале. Эта точка зрения будет развита в § 6 настоящей главы.

Модель почти свободных электронов весьма полезна как прием, иллюстрирующий ход функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ в $\mathbf{k}$-пространстве. Рас-

смотрим случай (двумерной) прямоугольной решетки. При этом обратная решетка также прямоугольна (фиг. 43). Легко построить первую зону Бриллюэна — это есть прямоугольник $RR'R''R'''$. Функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ должна быть непрерывна внутри зоны Бриллюэна, но на любой из линий, очерчивающих эту зону, она может иметь разрывы.

Рассмотрим, как расположены точки разрыва функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ вне центральной зоны Бриллюэна. Они могут лежать на перпендикулярах, проходящих через середины любого из векторов обратной решетки. Таким образом, разрывы возможны на любой из линий изображенной фигуры — например, вектор g_3 разбивает пополам диагональная линия, проходящая через угол зоны Бриллюэна. Первоначальная фигура (см. фиг. 41), на которой изображена линия разрывов, неверна — она не показывает всего, что могло бы встретиться даже в случае квадратной решетки. Так, скачки функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ и соответствующие щели в спектре могли бы возникнуть в точках X_1, X_2, X_3, X_4 и т. д. (см. фиг. 43).

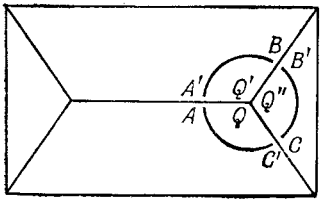


Фиг. 44. Линии постоянной энергии в прямоугольной зоне Бриллюэна.

В связи со сказанным могло бы показаться, что функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ гораздо сложнее, чем на самом деле. Представим себе, например, что мы попытались изобразить линии постоянной энергии исходя из модели почти свободных электронов. Они выглядели бы так, как это изображено на фиг. 44 (мы сконцентрировали внимание на области, ограниченной указанным набором плоскостей). Эти линии можно построить, рисуя круги, характерные для свободных электронов, и вводя разрывы так, как это показано на фиг. 42. Можно было бы также явно решить секулярное уравнение для энергии волн, смешивающихся в рассматриваемой точке. Так, волна в точке P перепутывается с волной в точке P', поскольку обе эти точки в схеме свободных электронов отвечают одинаковой энергии и они отличаются только на вектор обратной решетки. Аналогично, чтобы найти решение в точке Q, нужно рассмотреть детерминант размерности 3×3 для волн, волновые векторы которых в модели свободных электронов равны OQ, OQ' и OQ''.

Из сказанного следует, что в точках P и P' мы будем решать одинаковые уравнения. Уровни энергии в обеих точках будут

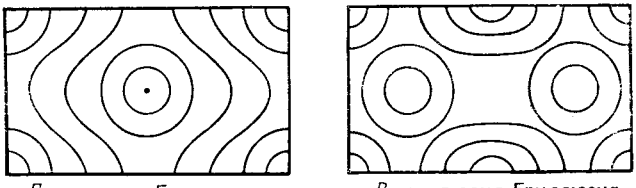
одинаковы. Нижний из них отнесем к внутренней области первой зоны Бриллюэна, тогда верхний уровень в каждом случае принадлежит линии постоянной энергии, проходящей вне границы зоны Бриллюэна. Точно так же и в точках Q, Q' и Q'' уравнения будут одинаковыми и будут найдены три корня, отвечающие трем значениям энергии. Корень, отвечающий наименьшей энергии (в каждой из трех точек), можно отнести к области внутри границ, показанных на фиг. 44. Следовательно, во всех трех точках энергия одинакова. Можно обратиться к окрестности этих точек и показать подобным же образом, что точки A и A', B и B', C и C' попарно эквивалентны в том же смысле. Точки A и A' суть лишь различные обозначения одной и той же волновой функции; они приводятся друг к другу с помощью трансляции на вектор обратной решетки.



Фиг. 45. Приведение к одной зоне Бриллюэна.

Посмотрим теперь, что произойдет, если кусочки, из которых состоит рассматриваемая картина вне первой зоны Бриллюэна, перенести на векторы обратной решетки. Они отлично подойдут друг к другу и образуют единую зону: в *схеме расширенных зон* все эти кусочки принадлежат *второй зоне* Бриллюэна. Кроме того, эквивалентные точки границы подгоняются таким образом, чтобы линии были непрерывны (фиг. 45). *Энергия в приведенной зоне Бриллюэна есть непрерывная функция вектора* $\mathbf{k}$.

Получающееся представление для поверхностей равной энергии имеет вид, показанный на фиг. 46 (для изображения каждой



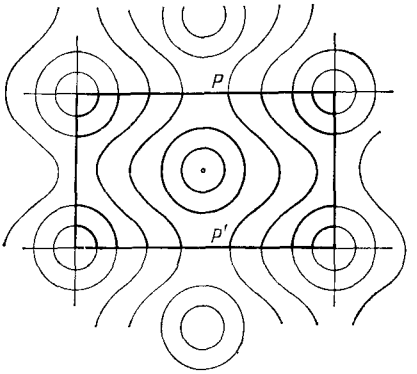
Фиг. 46. Схема приведенных зон для фиг. 44.

ветви берется отдельная зона). Можно считать, что линии в этих зонах относятся к различным поверхностям, и наложить одну картину на другую. Тогда энергия $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ окажется многозначной функцией вектора $\mathbf{k}$ в приведенной зоне Бриллюэна. Ранее мы имели однозначную функцию $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, определенную, однако, в схеме расширенных зон.

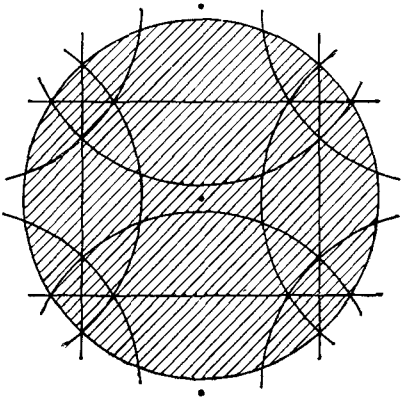
Можно пойти дальше. Можно показать (например, в рамках модели почти свободных электронов), что функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ в каждой ветви непрерывна и имеет непрерывные производные. Внутренние границы, изображенные на фиг. 45, ничем не выделены на поверхностях равной энергии; контурные линии плавно проходят через них. Вспомним теперь, что сама основная зона Бриллюэна есть элементарная ячейка обратной решетки. Трансляциями на векторы обратной решетки ее можно повторить и получить сетку, покрывающую все $\mathbf{k}$-пространство. Кроме того, точки типа P и P', которые были эквивалентны и представляли поэтому одни и те же состояния с одинаковыми энергиями, теперь совпадают, так что функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ оказывается непрерывной также и при пересечении соответствующих границ. Можно показать, что контуры постоянной энергии плавно переходят из одной ячейки в другую. *Таким образом, в пределах данной энергетической зоны энергия представляет собой непрерывную функцию вектора* $\mathbf{k}$ *с периодом обратной решетки.* Мы называем такое представление *схемой повторяющихся зон* (фиг. 47). Оно получено по тому же в точности принципу, что и представление, с которым мы сталкивались в § 2 гл. 2 в связи с изучением поверхностей постоянной частоты для колебаний решетки.

Этот принцип находит себе интересное применение в методе Харрисона, используемом при построении поверхности Ферми для металлов с валентностью Z (в схеме повторяющихся зон). Пусть возмущающий потенциал в схеме почти свободных электронов очень мал. Тогда поверхности постоянной энергии должны быть сферами. Вычислим радиус сферы, объем которой равен объему зоны Бриллюэна, умноженному на $^1/_2Z$, и построим ее, выбрав центр в начале координат. Построим такую же сферу около каждого узла обратной решетки и таким путем получим сетку с периодичностью, характерной для схемы повторяющихся зон (фиг. 48).

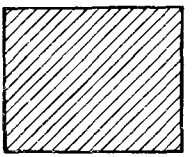
Из этой сетки можно выбирать различные части, непрерывно переходящие друг в друга и образующие поверхности, повторяющиеся в каждой зоне Бриллюэна. Каждая из таких отдельных фигур составляет ветвь поверхности Ферми, или часть поверхности Ферми, относящуюся к 1-й, 2-й, 3-й и т. д. зонам Бриллюэна (фиг. 49). Поскольку эти поверхности построены из сфер, в местах соединения отдельных частей их, казалось бы, должны возникнуть острые выступы. Однако смешивание состояний, связываемых фурье-компонентами потенциала, приведет к округлению углов и к образованию гладкого геометрического объекта. Как мы увидим в гл. 9, получающиеся таким путем поверхности часто весьма похожи на те, которые можно наблюдать экспериментально. Они, несомненно, дают полезный ориентир при исследовании поверхностей Ферми сложных металлов.



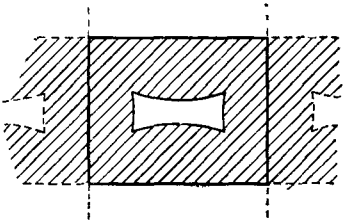
Фиг. 47. Первая зона Бриллюэна в схеме повторяющихся зон (ср. фиг. 46).



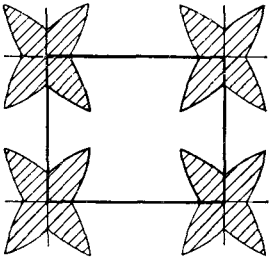
Фиг. 48. Построение Харрисона для поверхности Ферми свободных электронов.



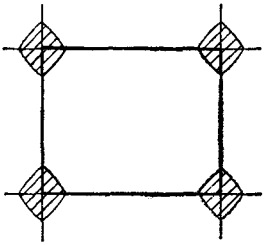
Первая зона Бриллюэна (заполнена)



Вторая зона Бриллюэна



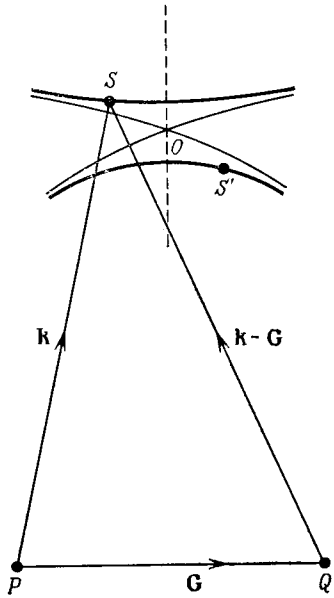
Третья зона Бриллюэна



Четвертая зона Бриллюэна

Фиг. 49. Приведенные зоны для случая фиг. 48.

Те же формулы и геометрические построения возникают и в *динамической теории дифракции* (§ 6 гл. 2). Пучок распространяющихся в решетке быстрых электронов или рентгеновских лучей, для которого почти выполнены условия дифракции (3.11), нельзя более рассматривать как простую плоскую волну с единственным волновым вектором **k**. В волновую функцию пучка, так же как и в функцию (3.12), необходимо включить различные дифрагированные волны, что изменит скорость возникающего возбуждения. Например, вблизи простой границы зоны надо взять сумму по крайней мере двух волн; это приведет к квадратному уравнению типа (3.17), два корня которого определят энергии электронов или фотонов в зависимости от вектора **k**.



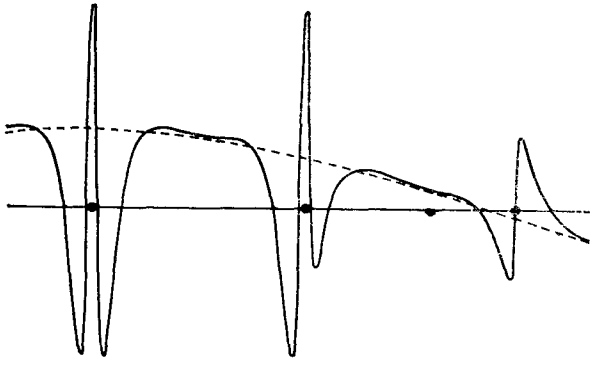
Фиг. 50. Поверхность постоянной энергии в динамической теории дифракции рентгеновских лучей или быстрых электронов.

С помощью этих корней можно построить *поверхности постоянной энергии*, показанные на фиг. 50. Исходные сферы «свободных фотонов» с радиусом ν/c и с центрами в точках обратной решетки P и Q, которые пересекались бы в точке O на границе зоны (ср. фиг. 29 и 37), расщепляются теперь на два гиперболоида. Поэтому точки типа S или S' изображают электромагнитное возмущение частоты ν, распространяющееся в кристалле в виде комбинации двух плоских волн с волновыми векторами SP и SQ или $S'P$ и $S'Q$. Условие согласования с падающим рентгеновским излучением данной частоты приводит к возбуждению лучей, соответствующих обеим ветвям поверхности постоянной энергии. В результате возникают интерференционные эффекты (см. § 6 гл. 2). С точностью до изменения масштаба (волновые векторы рентгеновского кванта или быстрого электрона обычно гораздо больше типичного вектора обратной решетки) фиг. 50 действительно полностью совпадает с фиг. 42.

§ 4. Метод сильной связи

В методе почти свободных электронов рассматриваются волновые функции вне атомных остатков, т. е. там, где они очень похожи на плоские волны. С другой стороны, внутри атомов эти функции

подобны атомным. Это обстоятельство подсказывает совершенно иной способ построения электронных волновых функций. Именно можно попытаться скомбинировать атомные функции (каждая из которых локализована вблизи некоторого определенного атома), чтобы получить волновую функцию, отличную от нуля во всей решетке (фиг. 51).



Фиг. 51. Волновая функция электрона в твердом теле.

Пусть $\phi_a(\mathbf{r}-\boldsymbol{l})$ — волновая функция электрона в свободном атоме, расположенном в точке $\boldsymbol{l}$. Тогда легко построить функцию, удовлетворяющую условию Блоха (1.58):

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\boldsymbol{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}}\phi_a(\mathbf{r}-\boldsymbol{l}). \tag{3.24}$$

Это есть сумма сильно локализованных атомных волновых функций, помноженных на осциллирующий фазовый множитель $\exp(i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l})$. Внутри каждого атома главную роль будет играть соответствующая атомная функция, с хорошей точностью удовлетворяющая локальному уравнению Шредингера.

В качестве первого приближения вычислим с этой волновой функцией среднее значение энергии

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\int \phi_{\mathbf{k}}^* \left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathscr{V}^0(\mathbf{r})\right\}\phi_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{r}}{\int \phi_{\mathbf{k}}^*\phi_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{r}}. \tag{3.25}$$

Если атомные волновые функции соседних ячеек перекрываются не слишком сильно, то нормировочный множитель в знаменателе

можно, по всей видимости, положить равным единице. Числитель же можно переписать в виде

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx \sum_{ll'} e^{i\mathbf{k}\cdot(l-l')} \int \phi_a^*(\mathbf{r}-l') \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathscr{V}(\mathbf{r}) \right\} \phi_a(\mathbf{r}-l)\, d\mathbf{r} =$$

$$= \sum_{\mathbf{h}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{h}} \mathscr{E}_{\mathbf{h}}, \tag{3.26}$$

где

$$\mathscr{E}_{\mathbf{h}} = \frac{1}{v_c} \int \phi_a^*(\mathbf{r}+\mathbf{h}) \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathscr{V}(\mathbf{r}) \right\} \phi_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \tag{3.27}$$

Здесь принято во внимание, что в силу периодичности потенциала решетки различные интегралы зависят только от вектора $\mathbf{h} = l - l'$ — расстояния между узлами решетки, около которых центрированы соответствующие атомные функции.

Пусть функция $\phi_a(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_a(\mathbf{r}) \right\} \phi_a(\mathbf{r}) = \mathscr{E}_a \phi_a(\mathbf{r}), \tag{3.28}$$

где теперь $v_a(\mathbf{r})$ есть потенциал изолированного атома, расположенного в точке $\mathbf{r} = 0$.

Пренебрегая возникающими интегралами перекрытия, получаем

$$\begin{aligned} &\mathscr{E}_0 \approx \mathscr{E}_a, \\ &\mathscr{E}_{\mathbf{h}} \approx \frac{1}{v_c} \int \phi_a^*(\mathbf{r}+\mathbf{h}) \{\mathscr{V}(\mathbf{r}) - v_a(\mathbf{r})\} \phi_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \end{aligned} \tag{3.29}$$

Чтобы интеграл $\mathscr{E}_{\mathbf{h}}$ не обратился в нуль, должно, очевидно, иметь место некоторое перекрытие функций $\phi_a(\mathbf{r}+\mathbf{h})$ и $\phi_a(\mathbf{r})$. Это перекрытие будет усилено за счет повышения потенциала вблизи атома, расположенного в узле $\mathbf{h}$. Все же следует ожидать, что величина $\mathscr{E}_{\mathbf{h}}$ будет очень мала для всех атомов, кроме ближайших соседей.

Рассмотрим простую кубическую решетку [$\mathbf{h} = (a, 0, 0)$ и т. д.]. Тогда

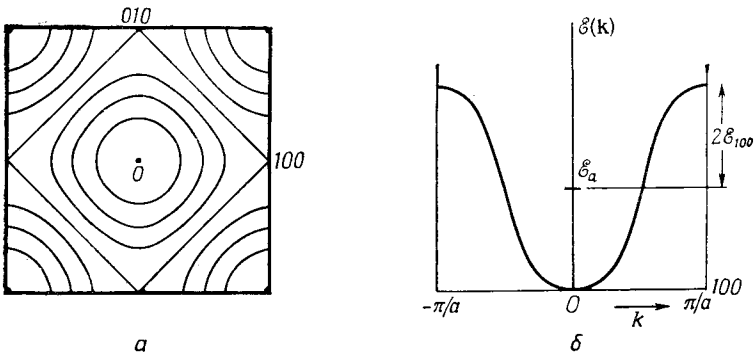
$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx \mathscr{E}_a + 2\mathscr{E}_{100}(\cos ak_x + \cos ak_y + \cos ak_z), \tag{3.30}$$

если $\phi_a(\mathbf{r})$ имеет симметрию куба. В этом случае зона Бриллюэна представляет собой, разумеется, куб, и поверхности постоянной энергии имеют вид, показанный на фиг. 52. Из выражения (3.29) легко усмотреть, что величина $\mathscr{E}_{100}$ существенно отрицательна. Мы получили энергетическую зону, ширина которой равна $12\,|\mathscr{E}_{100}|$, а *наименьшая энергия* — $(\mathscr{E}_a + 6\,\mathscr{E}_{100})$.

Функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, рассматриваемая в направлении оси куба, имеет минимум при $k = 0$ и максимум на границе зоны Бриллюэна, где $\mathbf{k} = (\pi/a, 0, 0)$. Внешне это напоминает кривые, полу-

чаемые в модели почти свободных электронов (см. фиг. 38), однако кривизна у основания зоны в данном случае зависит от параметра $\mathscr{E}_{100}$. В целом структура зоны определяется интегралами типа (3.29), которые весьма чувствительны к деталям поведения атомных волновых функций вне атомного остатка, а также к значению постоянной решетки. Очевидно, что зона будет сужаться при увеличении степени локализации атомных функций или при увеличении постоянной решетки.

Метод сильной связи позволяет усмотреть одну важную закономерность. Возьмем N атомов и разместим их вдали друг от друга.



Фиг. 52. *а* — линии постоянной энергии; *б* — функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ вдоль оси куба (метод сильной связи).

Каждый атом обладает различными уровнями; соответствующие им волновые функции пусть будут ϕ_a, ϕ_b, ϕ_c. Очевидно, они описывают N-кратно вырожденные одноэлектронные состояния всей системы.

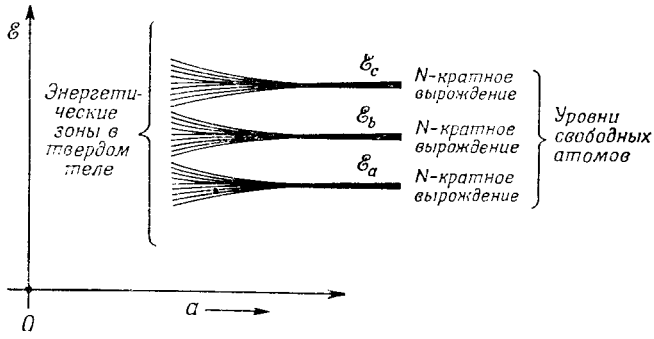
При сближении атомов атомные функции перекрываются и уровни, ранее N-кратно вырожденные, расщепляются, образуя зоны. Каждому атомному уровню отвечает зона, содержащая N состояний. Можно говорить о $3s$-зонах, $4p$-зонах и т. д., возникающих из соответствующих атомных уровней. Эта классификация особенно удачна в случае переходных металлов, у которых атомные d-функции довольно компактно расположены в пределах атомного остатка, в результате чего образуется относительно узкая и хорошо определенная d-зона.

Однако из фиг. 53 ясно, что различные зоны могут столь значительно расшириться, что начнут перекрываться. В таком случае простая методика, которую мы здесь рассмотрели, должна быть видоизменена: волновая функция системы должна представлять собой *линейную комбинацию атомных функций*

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{lj} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}} \beta_j \phi_a^{(j)} (\mathbf{r} - \boldsymbol{l}). \qquad (3.31)$$

Здесь $\phi_a^{(j)}(\mathbf{r} - \boldsymbol{l})$ есть одна из атомных функций, центрированных около точки $\boldsymbol{l}$.

Теперь нужно воспользоваться выражением (3.31) как пробной функцией при вычислении энергии. Последняя минимизируется подходящим выбором коэффициентов β_j. Очевидно, таким путем мы придем к системе линейных уравнений, причем коэффициенты в ней будут зависеть от выражений типа $\mathscr{E}_{\mathbf{h}}$ в формуле (3.26). Эти выражения в свою очередь включают в себя инте-



Фиг. 53. Размытие атомных уровней в энергетические зоны при сближении атомов.

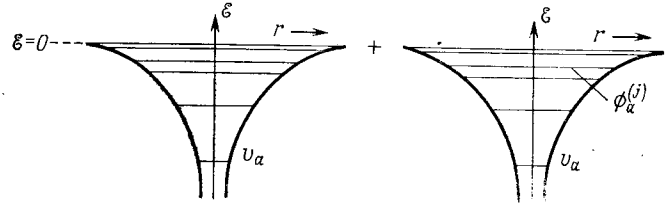
гралы типа (3.29) с тем, однако, отличием, что атомные функции под знаком интеграла могут теперь соответствовать различным уровням атомов, расположенных в разных узлах решетки.

Метод линейных комбинаций атомных орбит (ЛКАО) широко применяется в квантовой химии для построения *волновых функций молекул*. Однако он не очень удовлетворителен для *количественного* расчета функций Блоха в твердых телах. Дело не только в вычислительных трудностях, с которыми мы сталкиваемся, оперируя с трехцентровыми интегралами и с неортогональными базисными функциями: есть и принципиальные возражения против представления состояний валентных электронов в полупроводниках или в металлах с помощью выражений типа (3.31).

При образовании твердого тела потенциал каждого атома перекрывается с потенциалами его соседей. Допустим по простоте душевной, что отдельные атомные потенциалы просто складываются (фиг. 54 и 55). При этом главные потенциальные ямы будут центрированы около атомных ядер, а в промежутках между ними образуются области постоянного пониженного потенциала. Ясно, что в этих условиях индивидуальные атомные функции, фигурирующие в (3.31), уже не существуют, ибо соответствующие им уровни энергии были бы выше межатомных барьеров. В принципе нехорошо выражать функции Блоха в поле $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ через собственные функции уравнения с совершенно другим потенциалом $v_a(\mathbf{r})$,

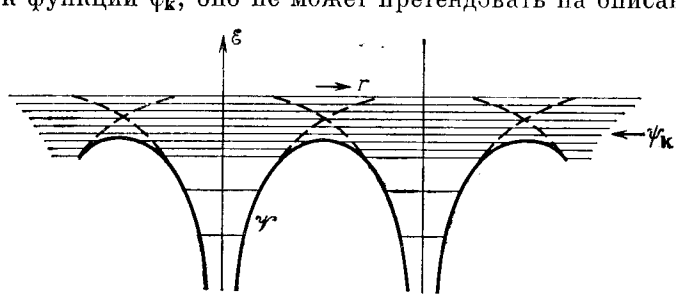
вдобавок, удовлетворяющие еще граничным условиям, не имеющим отношения к данной задаче [$\phi_a(\mathbf{r})$ быстро стремится к нулю при $r \to \infty$]. При этом надо было бы сместить все узлы волновых функций, что не так-то легко.

Во всяком случае, рассматриваемый набор функций *не полон*, поскольку в нем недостает собственных функций уравнения Шре-



Фиг. 54. Связанные состояния свободного атома.

дингера, составленных из рассеянных волн и принадлежащих непрерывному спектру — области энергий, расположенной выше нуля, от которого отсчитывается потенциал $v_a(\mathbf{r})$. Хотя внутри атомного остова выражение (3.31) можно довольно хорошо подогнать к функции $\psi_{\mathbf{k}}$, оно не может претендовать на описание бло-



Фиг. 55. Функции Блоха в кристалле.

ховских функций в промежуточной области — там эти функции похожи скорее на какие-то простые комбинации обычных плоских волн (см. § 6 настоящей главы).

Этим методом, однако, устанавливается одна важная общая закономерность.

Согласно формуле (3.26), энергию в $\mathbf{k}$-пространстве можно разложить в ряд Фурье

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot l}\mathscr{E}_l. \tag{3.32}$$

Можно показать, что разложение такого типа справедливо всегда (метод линейных комбинаций атомных функций, будучи проведен точно и до конца, дает энергию именно в таком виде),

хотя коэффициенты $\mathscr{E}_l$, вообще говоря, не выражаются простыми интегралами типа (3.27) или (3.29) и могут не обеспечивать быстрой сходимости ряда при больших значениях вектора $\boldsymbol{l}$.

Вспомним теперь, что векторы прямой решетки, $\boldsymbol{l}$, сами суть обратные векторы по отношению к векторам обратной решетки $\mathbf{g}$ (п. 4 § 3 гл. 1). Формула (3.32) аналогична выражению

$$\mathscr{V}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{r}\cdot\mathbf{g}} \mathscr{V}_{\mathbf{g}}, \tag{3.33}$$

справедливому для периодической функции $\mathscr{V}(\mathbf{r})$, т. е. $\mathscr{V}(\mathbf{r}+\boldsymbol{l}) = \mathscr{V}(\mathbf{r})$. Таким образом, *энергия в каждой энергетической зоне должна быть периодической функцией в обратной решетке*:

$$\mathscr{E}(\mathbf{k} + \mathbf{g}) = \mathscr{E}(\mathbf{k}). \tag{3.34}$$

В предыдущем параграфе это свойство уже было отмечено. Представление (3.32) иногда оказывается удобным; при этом функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ автоматически удовлетворяет условию периодичности. Если рассматривать коэффициенты $\mathscr{E}_l$ как параметры, которые можно подбирать, то часто оказывается возможным согласовать наблюдаемую поверхность Ферми с этой формулой. В качестве интерполяционной формулы она несколько меньше обоснована с «физической» точки зрения, чем соответствующая формула модели почти свободных электронов, в которой фурье-компоненты $\mathscr{V}_{\mathbf{g}}$ рассматриваются как параметры. Однако на основе этой формулы легче вести вычисления, поскольку она выражает энергию непосредственно в виде суммы простых аналитических функций.

§ 5. Метод ячеек

Одно из возражений против метода ЛКАО можно снять, если воспользоваться функциями, удовлетворяющими условию Блоха (1.58). Последнее означает, что волновая функция должна умножаться на $\exp(i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l})$ при смещении ее на вектор решетки $\boldsymbol{l}$ (например, от одной грани элементарной ячейки к другой). Другая возможность состоит в том, чтобы написать дифференциальное уравнение для функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, фигурирующей в формуле

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{3.35}$$

Согласно известной формуле (1.61), эта функция должна быть периодической в прямой решетке.

В одномерном случае это выглядит довольно просто. Можно, например, выбрать какое-то значение $\mathscr{E}$, проинтегрировать уравнение, посмотреть, удовлетворяется ли условие периодичности, изменить значение $\mathscr{E}$ и т. д. Однако в случае трех измерений такой подход громоздок. Условие (3.34) должно выполняться на всей

поверхности элементарной ячейки, т. е. на бесконечном множестве точек. Поэтому решения в элементарной ячейке строятся из различных сферических гармоник и отыскиваются такие линейные комбинации их, которые сшиваются в конечном числе точек на границе ячейки. Можно улучшить эту методику, если определить среднюю по поверхности ячейки ошибку сшивания и минимизировать ее специальным подбором коэффициентов. Это довольно утомительная, но в принципе достаточно ясная процедура. Таким путем удалось довольно успешно рассчитать структуру энергетических зон для некоторых твердых тел, но к существенно новым теоретическим представлениям этот метод не привел.

Метод ячеек выглядит прямым и несложным. Элементарная ячейка представляет собой хорошо определенное геометрическое понятие, а условие Блоха легко записать. Однако в целом идея метода не вполне правильна. Не следовало бы воздвигать искусственные границы ячейки и создавать при сшивании разрывы в той самой области, где потенциал медленнее всего изменяется, а волновые функции наиболее близки к плоским волнам. В определении условий сшивания имеется произвол, и это иногда приводит к тому, что, по-видимому, разумная процедура дает совершенно неправильные результаты даже в простейшем случае пустой решетки.

Имеется предшественник общего метода ячеек, которым иногда бывает удобно пользоваться. Это *метод Вигнера — Зейтца*. Заметим, что элементарная ячейка гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток (ячейка Вигнера — Зейтца) представляет собой правильный многогранник, который можно приближенно заменить сферой. Пусть это действительно сфера, объем которой равен объему элементарной ячейки; следовательно, радиус ее равен r_s [см. формулу (2.54)].

Рассмотрим состояние с волновым вектором $\mathbf{k} = 0$. Соответствующая волновая функция должна удовлетворять условию

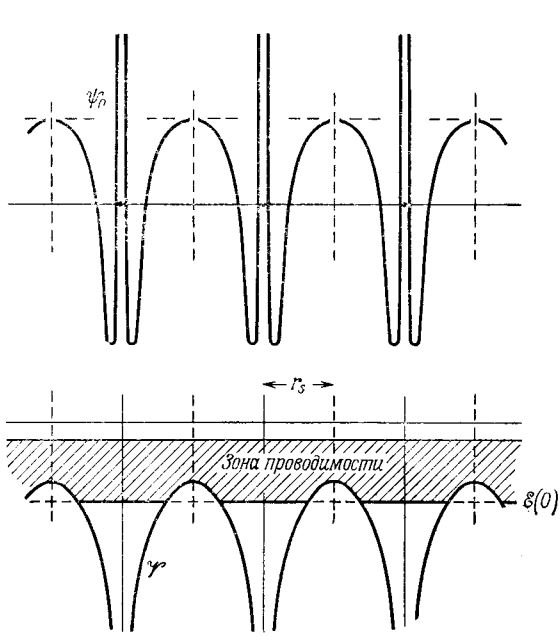
$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \boldsymbol{l}) = \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{3.36}$$

т. е. должна периодически изменяться при переходе от ячейки к ячейке. Следовательно, она будет иметь горизонтальную касательную на границе ячейки. Иначе говоря, на поверхности сферы Вигнера — Зейтца рассматриваемая функция должна удовлетворять условию

$$\left.\frac{\partial \psi_{\mathbf{k}}}{\partial r}\right]_{r=r_s} = 0. \tag{3.37}$$

Если потенциал внутри сферы сферически симметричен, то нужно решить лишь радиальное уравнение Шредингера с граничным условием (3.37). Следовательно, энергию $\mathscr{E}(0)$ можно определить однозначно (фиг. 56).

Этот способ позволяет изящно определять положение дна зоны проводимости в одновалентном металле; его можно довольно уверенно применять при расчете энергии связи электронов в металлах (§ 3 гл. 4). Можно пойти несколько дальше и написать уравне-



Фиг. 56. Метод Вигнера — Зейтца.

ние для периодической функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, определяемой равенством (3.35),

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\{\nabla^2+2i\mathbf{k}\cdot\nabla\}u_{\mathbf{k}}+\mathscr{V}(\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}=\left\{\mathscr{E}(\mathbf{k})-\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right\}u_{\mathbf{k}}. \qquad (3.38)$$

Далее можно потребовать, чтобы функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ имела горизонтальную касательную при $r=r_s$. Таким путем для функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ получается нечто отличное от результата теории свободных электронов [хотя бы и с учетом нового начала отсчета энергии $\mathscr{E}(0)$]. Иначе говоря, получается нечто характеризующее форму зоны.

Однако в этом методе мы совершенно игнорировали структуру твердого тела. Ответ зависит лишь от объема, приходящегося на один атом, а не от фактической геометрии кристаллической решетки. Тот же самый результат получился бы и для жидкости,

где атомы, окружающие данный, распределены беспорядочно, и для твердого металла той же плотности. Красивые дифракционные эффекты, которые мы подробно изучали в предыдущих параграфах, здесь просто выпадают из рассмотрения.

§ 6. Ортогонализованные плоские волны

Обратимся теперь к некоторым методам, которые фактически применяются для расчета зонной структуры. Можно было бы, например, снять основные возражения против метода сильной связи (§ 4 настоящей главы), если бы а) произвольным образом добавить к блоховской сумме атомных функций (3.31) слагаемые вида (3.12), составленные из плоских волн, и б) исключить из блоховской суммы (3.31) все фиктивные функции, которые на самом деле перестают существовать при учете перекрытия атомных потенциалов (фиг. 54 и 55). Так именно и поступил Херринг, когда ввел представление об *ортогонализованных плоских волнах.*

Рассмотрим набор функций Блоха, построенных из *внутренних* атомных функций, т. е. функций, описывающих занятые уровни иона. Учитывая равенство (3.24), можно написать

$$b_{t\mathbf{k}} = \sum_{l} e^{i\mathbf{k}\cdot l} b_t(\mathbf{r} - l). \tag{3.39}$$

Волновые функции «внутренних» состояний, такие, как $b_t(\mathbf{r})$, сильно локализованы. Поэтому выражение (3.39) есть не что иное, как линейная комбинация вырожденных одноэлектронных волновых функций, каждая из которых соответствует локализации электрона на определенном атоме. Это выражение фактически есть решение уравнения Шредингера для всего кристалла, соответствующее одному из глубоких уровней $\mathscr{E}_t$. Из него можно было бы построить узкую зону, которая в кристалле будет полностью заполненной.

Волновые функции состояний с более высокой энергией, будучи решениями того же самого уравнения Шредингера, *должны быть ортогональны* к функции $b_{t\mathbf{k}}$:

$$\langle \psi_{\mathbf{k}}, b_{t\mathbf{k}} \rangle = 0. \tag{3.40}$$

Кроме того, как мы знаем, функция $\psi_{\mathbf{k}}$ в областях между атомами похожа на плоскую волну. Соответственно будем искать волновую функцию одного из возбужденных состояний в виде

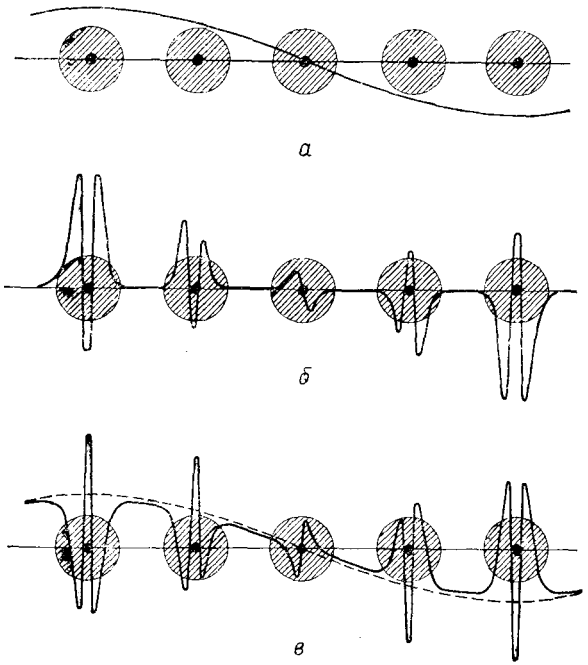
$$\chi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \sum \beta_t b_{t\mathbf{k}}. \tag{3.41}$$

Подходящим выбором коэффициентов β_t можно добиться того, чтобы выражение (3.41) удовлетворяло условию ортогональности

(3.40). Таким образом, функция $\chi_{\mathbf{k}}$ превращается в *ортогонализованную плоскую волну* (фиг. 57)

$$\chi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \sum_t \langle b_{t\mathbf{k}},\ e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\rangle\, b_{t\mathbf{k}}. \qquad (3.42)$$

Это — разумное выражение. Действительно, в промежуточной области, где все функции $b_{t\mathbf{k}}$ малы (внутренние состояния сильно локализованы), функция (3.42) имеет вид $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$; вместе с тем



Фиг. 57. Структура ортогонализованных плоских волн.

а — плоская волна; *б* — волновая функция сильно локализованного состояния; *в* — ортогонализованная плоская волна, т. е. плоская волна за вычетом волновой функции сильно локализованного состояния.

в самом атоме она ортогональна ко всем волновым функциям внутренних состояний и поэтому может изображать волновую функцию одного из возбужденных атомных уровней. Пусть, например, волновые функции внутренних состояний суть функции типа $2s$ и $2p$ (каждая из них имеет одну узельную поверхность). Тогда функция $\chi_{\mathbf{k}}$ будет иметь еще одну дополнительную узельную поверхность точно так же, как и функции типа $3s$ и $3p$.

Разложим теперь искомую волновую функцию в ряд по ортогонализованным плоским волнам, т. е. будем искать решение уравнения Шредингера в виде, аналогичном (3.12):

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \chi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}. \tag{3.43}$$

Для определения коэффициентов $\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$ воспользуемся вариационным принципом, минимизируя среднее значение энергии. Эта процедура также хорошо знакома, и нет необходимости явно выписывать все выражения.

Оказывается, что на начальных стадиях ряд (3.43) сходится удивительно быстро. С помощью одной лишь ортогонализованной плоской волны часто удается представить волновую функцию в больших областях **k**-пространства. Даже в углах зоны Бриллюэна может понадобиться всего 3 или 4 члена. Этот метод с успехом применялся для исследования некоторых металлов и полупроводников. Применимость его не ограничена условием сферической симметрии потенциалов, окруженных пространством, в котором силы отсутствуют.

Почему так получается? Весьма убедительна следующая аргументация Филлипса и Клейнмана.

Пусть точная волновая функция имеет вид (3.43) с некоторыми определенными значениями коэффициентов $\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$. Напишем функцию

$$\phi = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}}, \tag{3.44}$$

представляющую собой просто линейную комбинацию плоских волн с теми же коэффициентами. Тогда с учетом равенств (3.42) и (3.43) можно написать (мы опускаем индекс **k**, имея в виду, что он всегда одинаков)

$$\psi = \phi - \sum_t \langle b_t, \phi \rangle b_t. \tag{3.45}$$

Подставим это в уравнение Шредингера $\mathscr{H}\psi = \mathscr{E}\psi$. Получим

$$\mathscr{H}\phi - \sum_t \langle b_t, \phi \rangle \mathscr{H} b_t = \mathscr{E}\phi - \mathscr{E} \sum_t \langle b_t, \phi \rangle b_t. \tag{3.46}$$

Или, поскольку b_t есть собственная функция гамильтониана $\mathscr{H}$, принадлежащая энергии $\mathscr{E}_t$,

$$\mathscr{H}\phi - \sum_t \langle b_t, \phi \rangle \mathscr{E}_t b_t + \mathscr{E} \sum_t \langle b_t, \phi \rangle b_t = \mathscr{E}\phi. \tag{3.47}$$

Таким образом,

$$\mathscr{H}\phi + \sum_t (\mathscr{E} - \mathscr{E}_t) b_t \langle b_t, \phi \rangle = \mathscr{E}\phi. \tag{3.48}$$

На это равенство можно смотреть как на новое уравнение Шредингера

$$(\mathscr{H} + \mathscr{V}_R)\,\phi = \mathscr{E}\phi, \tag{3.49}$$

где оператор $\mathscr{V}_R$ формально определен равенством

$$\mathscr{V}_R\phi \equiv \sum_t (\mathscr{E} - \mathscr{E}_t)\, b_t \langle b_t,\ \phi\rangle. \tag{3.50}$$

Таким образом, «сглаженная» волновая функция ϕ удовлетворяет новому уравнению, в котором «гамильтониан» имеет вид

$$\mathscr{H} + \mathscr{V}_R = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \mathscr{V} + \mathscr{V}_R. \tag{3.51}$$

Дело обстоит так, как если бы надо было разложить по плоским волнам собственные функции гамильтониана с *псевдопотенциалом*

$$\Gamma = \mathscr{V} + \mathscr{V}_R. \tag{3.52}$$

Теперь можно применить формальный аппарат, рассмотренный в § 2 настоящей главы. Коэффициенты $\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$ должны удовлетворять уравнениям типа (3.14) с тем исключением, что вместо фурье-компонент истинного потенциала решетки $\mathscr{V}$ нужно подставлять фурье-компоненты потенциала Г.

Эти уравнения представляют собой, разумеется, не более чем другую форму уравнений, получающихся при варьировании коэффициентов $\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$ в выражении для среднего значения энергии, если в качестве пробной функции берется (3.43). Однако оказывается (весьма вероятно, что это — общее свойство), что фурье-компоненты потенциала Г малы всегда, исключая первые несколько значений вектора обратной решетки. Функцию ϕ можно назвать *псевдоволновой функцией*. Она удовлетворяет уравнению (3.49), в котором эффективный потенциал относительно слаб. Мы вновь возвращаемся к простой модели почти свободных электронов.

Утверждение, что оператор Г можно рассматривать как слабый локальный потенциал, не является строгим. Символ $\mathscr{V}_R$ фактически обозначает нелокальный оператор

$$\mathscr{V}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_t (\mathscr{E} - \mathscr{E}_t)\, b_t(\mathbf{r})\, b_t^*(\mathbf{r}'), \tag{3.53}$$

так что

$$\mathscr{V}_R\phi = \int \mathscr{V}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\,\phi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'. \tag{3.54}$$

Отсюда видно, например, что результат действия оператора $\mathscr{V}_R$ на функции с разным моментом количества движения будет различным. Соответственно надо было бы писать

$$\mathscr{V}_R = \mathscr{V}_s + \mathscr{V}_p + \mathscr{V}_d + \ldots, \tag{3.55}$$

где оператор $\mathscr{V}_s$ действует только на функции s-типа и т. д.

Суть дела состоит в том, что потенциал атомов $\mathscr{V}$, будучи притягивающим, отрицателен. Это особенно относится к окрестности точки $r = 0$. Потенциал же $\mathscr{V}_R$, содержащий разность $\mathscr{E} - \mathscr{E}_t$ и квадратичный по волновым функциям внутренних состояний, положителен. Эти два потенциала частично компенсируют друг друга и уменьшают значение величины Г. Подходящим выбором волновых функций внутренних состояний эту компенсацию можно усилить, но никогда нельзя достичь полной компенсации.

Следует заметить, что описанный выше процесс построения оператора $\mathscr{V}_R$ не однозначен. Можно показать, что для *валентных электронов собственные значения гамильтониана* $(\mathscr{H} + \mathscr{V}_R)$ *одинаковы при любых псевдопотенциалах вида*

$$\mathscr{V}_R\phi = \sum_t \langle F_t, \phi\rangle b_t, \tag{3.56}$$

где функции F_t *совершенно произвольны.* Чтобы убедиться в этом, заметим, что оператор $\mathscr{V}_R$ всегда проектирует функцию ϕ на множество волновых функций внутренних состояний. Искомые же собственные функции валентных электронов, ортогональны к этому множеству. Поэтому добавление оператора $\mathscr{V}_R$ к гамильтониану не меняет задачи на собственные значения в пространстве собственных функций валентных электронов.

Таким образом, разумно выбирая функции F_t, можно попытаться получить хорошую компенсацию. Полагая, например,

$$F_t = -\mathscr{V} b_t, \tag{3.57}$$

мы получаем

$$\Gamma\phi = \mathscr{V}\phi - \sum_t \langle b_t, \mathscr{V}\phi\rangle b_t. \tag{3.58}$$

Следовательно, из потенциала $\mathscr{V}$ можно вычесть любую его часть, которая представляется в виде суммы волновых функций внутренних состояний. Это и объясняет, почему во многих случаях оператор Г оказывается весьма малым. Таким образом, принцип компенсации, хотя он и не представляет собой строго доказанной теоремы, все же оправдывает *представление о псевдопотенциале — оказывается, валентные электроны в металлах и полупроводниках ведут себя так, как если бы они не слишком сильно взаимодействовали с ионами кристаллической решетки.* В этом и состоит причина практического успеха модели почти свободных электронов (§ 3 настоящей главы) — не только при построении красивых картинок для поверхности Ферми (фиг. 49), но и в теории гораздо более сложных явлений, как, например, электропроводности и фононных спектров (см. § 12 и 13 гл. 6). Во многих отношениях метод псевдопотенциала оказался одним из наиболее плодотворных направле-

ний в теории твердого тела со времени работы Блоха в начале 1930 г.

Тем не менее с теоретической точки зрения описанная выше разновидность «аналитического» псевдопотенциала, основанного на формализме ортогонализованных плоских волн, не вполне удовлетворительна. Псевдопотенциал, как было показано, сильно зависит от энергии и от момента количества движения. Это — не настоящий локальный потенциал; он не определен однозначно и не приспособлен естественным образом для описания d-зон (см. § 10 настоящей главы). Главный результат, устанавливаемый с его помощью, состоит в том, что модель почти свободных электронов фактически гораздо лучше, чем это кажется на первый взгляд. Этот результат, однако, почти с такой же ясностью вытекает и из рассматриваемых в следующем параграфе методов, основанных на представлении об ячеечном потенциале. Более того, там не приходится говорить о «псевдоплоских» волнах вроде функции ϕ (3.44).

§ 7. Присоединенные плоские волны

Общее возражение против метода ЛКАО и метода ячеек состоит в том, что в пространстве между ионами металла потенциал мало меняется. Пусть этот потенциал действительно сферически симметричен в области радиуса R_s вокруг каждого узла и постоянен в промежуточных областях (фиг. 58) [1]). Будем считать, что R_s несколько меньше радиуса сферы Вигнера — Зейтца r_s, так что рассматриваемые области не перекрываются. Уравнение Шредингера внутри каждой сферы радиуса R_s можно решить точно (выразив решение через сферические гармоники). Можно также найти точные решения (плоские волны) и в области вне сфер. Сшивая эти решения на поверхности каждой сферы, можно построить решение уравнения Шредингера во всем кристалле.

Фактически процедура состоит в следующем: пусть $\mathscr{E}$ есть энергия рассматриваемого состояния. Внутри каждой сферы решение уравнения Шредингера имеет вид

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} C_{lm} \mathscr{R}_l(r, \mathscr{E})\, Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{3.59}$$

где $Y_{lm}(\theta, \phi)$ есть сферическая гармоника, θ, ϕ — полярные углы вектора $\mathbf{r}$, а $\mathscr{R}_l$ — решение радиального уравнения (в атомных единицах):

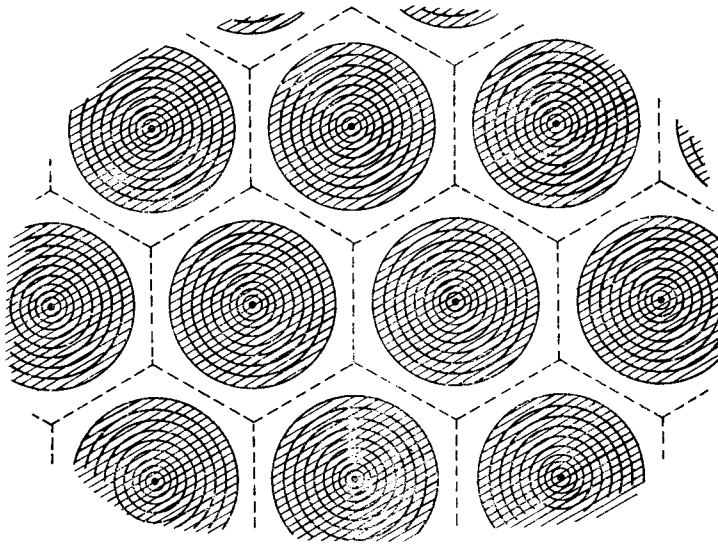
$$-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial \mathscr{R}_l}{\partial r}\right) + \left\{\frac{l(l+1)}{r^2} + \mathscr{V}(r)\right\} \mathscr{R}_l = \mathscr{E}\mathscr{R}_l. \tag{3.60}$$

[1]) Автор пользуется термином «muffin-tin potential»— буквально «потенциал в виде формочек для приготовления сдобы».— *Прим. ред.*

Выберем теперь коэффициенты C_{lm} так, чтобы функция $\phi(\mathbf{r})$ точно сшивалась на поверхности $r = R_s$ с единственной плоской волной $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$. Пользуясь стандартным разложением плоской волны по сферическим гармоникам, легко показать, что тогда

$$C_{lm} = (2l+1)\, i^l \left\{ \frac{j_l(kR_s)}{\mathcal{R}_l(R_s, \mathscr{E})} \right\} Y^*_{lm}(\theta', \phi'). \qquad (3.61)$$

Здесь углы θ', ϕ' определяют направление вектора $\mathbf{k}_s$ а величина $j_l(kR_s)$ есть сферическая функция Бесселя [1]). Подставляя



Фиг. 58. Приближенный вид потенциала.

выражение (3.61) в формулу (3.59), получаем функцию $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, называемую *присоединенной плоской волной* (ППВ). В пространстве между сферами она равна $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$, а внутри сферы с центром в точке $\boldsymbol{l}$ она удовлетворяет условию

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}}\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}-\boldsymbol{l}). \qquad (3.62)$$

К сожалению, эта функция еще не удовлетворяет уравнению Шредингера с потенциалом всей решетки. В самом деле, мы еще не предполагали наличия какой-либо связи между энергией $\mathscr{E}$ и волновым вектором $\mathbf{k}$. Известно, однако, что окончательную

[1]) Эта функция выражается через обычную функцию Бесселя порядка $(l + {}^1/_2)$.— *Прим. перев.*

волновую функцию можно построить из ППВ; согласно теореме Блоха, она должна иметь вид

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}(\mathbf{r}), \tag{3.63}$$

где коэффициенты $\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$ подлежат определению.

Следующий шаг состоит в том, чтобы воспользоваться выражением (3.63) как пробной функцией при вычислении энергии вариационным методом. Легко показать, что коэффициенты разложения должны удовлетворять уравнениям вида

$$\{(\mathbf{k}-\mathbf{g})^2 - \mathscr{E}\}\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} + \sum_{\mathbf{g}'} \Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}'} = 0, \tag{3.64}$$

где $\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$ — интеграл, содержащий функции $\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$, $\phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}'}$ и гамильтониан с периодическим потенциалом.

Вывод формул для таких интегралов завел бы нас слишком далеко в детали метода. Результат имеет вид

$$\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'} = \frac{4\pi R_s^2}{v_c}\left\{ -[(\mathbf{k}-\mathbf{g}')\cdot(\mathbf{k}-\mathbf{g}) - \mathscr{E}]\frac{j_1(|\mathbf{g}-\mathbf{g}'|R_s)}{|\mathbf{g}-\mathbf{g}'|} + \right.$$
$$\left. + \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)P_l(\cos\theta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'})\, j_l(|\mathbf{k}-\mathbf{g}|R_s)\, j_l(|\mathbf{k}-\mathbf{g}'|R_s)\frac{\mathscr{R}_l'(R_s,\mathscr{E})}{\mathscr{R}_l(R_s,\mathscr{E})}\right\}, \tag{3.65}$$

где $\theta_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$ — угол между векторами $(\mathbf{k}-\mathbf{g})$ и $(\mathbf{k}-\mathbf{g}')$, а функция $\mathscr{R}_l'$ — производная от радиальной функции $\mathscr{R}_l$. Выкладка, приводящая к формуле (3.65), состоит в основном в вычислении главного члена — типа первого слагаемого в правой части (3.65). Этот член происходит от областей вне сфер. Остальные слагаемые возникают из-за действия оператора градиента на присоединенные плоские волны, производные которых имеют разрывы на поверхности каждой сферы.

Задача о расчете зонной структуры сводится теперь к решению системы линейных уравнений (3.64). Искомое решение существует, лишь если детерминант системы обращается в нуль. Выберем некоторое значение вектора $\mathbf{k}$. Все коэффициенты будут зависеть от $\mathscr{E}$ — либо явно, как в самом уравнении (3.64), либо неявно — через величину $\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$, определяемую формулой (3.65). Детерминант системы вычисляется для некоторого заданного значения $\mathscr{E}$, которое затем изменяется, пока не будет найден корень. Соответствующее значение $\mathscr{E}$ и дает искомую оценку функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$.

Рассмотренная только что методика расчета зонной структуры металлов с помощью присоединенных плоских волн довольно надежна и практична. Она связана с большим объемом вычислительной работы, но все же годится для решения конкретных задач. Результат, например, не слишком чувствителен к выбору радиуса

атомного потенциала R_s и остается справедливым в присутствии d-зон (см. § 10 настоящей главы). Интересно, однако, посмотреть, как мы в конце концов возвращаемся к формулам, похожим по структуре на формулы метода почти свободных электронов. Уравнение (3.64) в точности совпадает с прежним уравнением (3.14), если только заменить там фурье-компоненты потенциала атомов более сложными выражениями

$$\mathscr{V}_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'} \to \Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}.$$

Другими словами, величины $\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$ суть фурье-компоненты эффективного атомного потенциала. Если бы оказалось, что они не слишком сильно зависят от $\mathscr{E}$ и $\mathbf{k}$, а представляют собой просто некоторые функции от аргумента $|\mathbf{g}-\mathbf{g}'|$, то поверхность Ферми и все остальное можно было бы строить прямо по методу почти свободных электронов.

К сожалению, компоненты псевдопотенциала (3.65), построенного из присоединенных плоских волн, обычно не так малы, как хотелось бы. Это видно из контрольного расчета с пустой решеткой, т. е. из расчета функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ для «решетки» с потенциалом $\mathscr{V}(\mathbf{r}) \equiv 0$. Поскольку производные по r от функций R_l в (3.65) не исчезают автоматически в точке $r = R_s$, то и коэффициенты $\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$ не обращаются в нуль даже тогда, когда фурье-компоненты истинного потенциала $\mathscr{V}_{\mathbf{g}-\mathbf{g}'}$ равны нулю. При этом, чтобы получить даже тривиальный результат $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = k^2$, требуется немалая вычислительная работа. Таким образом, нельзя объяснить практический успех метода присоединенных плоских волн, просто апеллируя к представлению о псевдопотенциале, введенному в § 6 настоящей главы. Этот вопрос мы еще обсудим в § 8 настоящей главы.

§ 8. Метод функций Грина

Излагаемая ниже методика по виду принципиально отличается от рассмотренной ранее, но по существу сводится к тому же. Начнем со стандартного интегрального уравнения для волновой функции в поле с произвольным потенциалом $\mathscr{V}(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int \frac{\exp(i\varkappa|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathscr{V}(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'. \tag{3.66}$$

Здесь

$$\varkappa^2 = \mathscr{E}, \tag{3.67}$$

так что $\varkappa$ — действительная величина при $\mathscr{E} > 0$ и мнимая при $\mathscr{E} < 0$.

Равенство (3.66) означает, что волновая функция при рассеянии на потенциале переходит сама в себя; отдельные волны, прихо-

дящие из различных точек $\mathbf{r}'$ с интенсивностью $\mathscr{V}(\mathbf{r}')\,\psi(\mathbf{r}')$, складываются и вновь дают функцию $\psi(\mathbf{r})$. Рассмотрим теперь потенциал того же вида, что и в предыдущем параграфе, причем

$$\mathscr{V}(\mathbf{r}) = \sum_{l} v_a(\mathbf{r} - l). \tag{3.68}$$

Подставляя это выражение в уравнение (3.66), получаем

$$\psi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{l} \int \frac{\exp(i\varkappa\,|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|)}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|}\, v_a(\mathbf{r}' - l)\,\psi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}', \tag{3.69}$$

где интегрирование ведется только по ячейке с центром в точке l, так как потенциал $v_a(\mathbf{r} - l)$ во всех остальных ячейках равен нулю.

Мы ищем функции Блоха. Этим обстоятельством можно воспользоваться, чтобы заменить аргумент в функции $\psi(\mathbf{r}')$ на $\mathbf{r}' - l = \mathbf{r}''$. Тогда

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \sum_{l} \int \frac{\exp(i\varkappa\,|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|)}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}'\,|}\, v_a(\mathbf{r}' - l)\, e^{i\mathbf{k}\cdot l}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}' - l)\,d\mathbf{r}' =$$

$$= -\frac{1}{4\pi} \int \{G(\varkappa, \mathbf{k}; \mathbf{r} - \mathbf{r}'')\}\, v_a(\mathbf{r}'')\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'')\,d\mathbf{r}''. \tag{3.70}$$

По существу, мы утверждаем теперь, что волновая функция в точке $\mathbf{r}$ есть сумма вкладов волн (с подходящими фазовыми множителями), рассеянных каждой из ячеек l и т. д. Поскольку все ячейки тождественны, можно ввести *структурную функцию Грина*, или *гриниан*

$$G(\varkappa, \mathbf{k}; \mathbf{r} - \mathbf{r}'') \equiv \sum_{l} \frac{\exp(i\varkappa\,|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}''+l\,|)}{|\,\mathbf{r}-\mathbf{r}''+l\,|}\, e^{i\mathbf{k}\cdot l}, \tag{3.71}$$

которая дает эффект в точке $\mathbf{r}$ за счет волн, рассеянных в точке $\mathbf{r}''$, а также во всех эквивалентных точках в других ячейках (фиг. 59, *б*). Таким образом, чтобы получить всю волновую функцию, нужно проинтегрировать лишь по одной ячейке.

Следующий шаг состоит в построении функционала, вариация которого приводит к интегральному уравнению (3.70). Легко показать, что искомый функционал имеет вид

$$\Lambda = N \int \psi_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r})\, v_a(\mathbf{r})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r} +$$

$$+ \frac{1}{4\pi} \int\int \psi_{\mathbf{k}}^{*}(r)\, v_a(\mathbf{r})\, G(\varkappa, \mathbf{k}; \mathbf{r} - \mathbf{r}'')\, v_a(\mathbf{r}'')\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'')\,d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}''. \tag{3.72}$$

Здесь интегрирование ведется только по одной ячейке. Поскольку потенциал равен нулю вне любой из атомных сфер, область интегрирования можно в каждом случае ограничить сферами $r, r'' \leqslant R_s$.

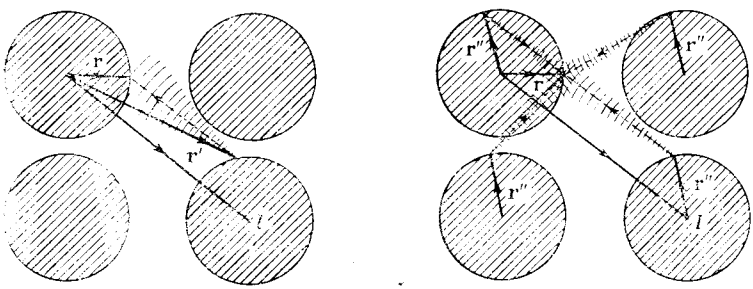
Возьмем теперь пробную функцию внутри каждой ячейки в виде (3.59)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{lm} C_{lm} \cdot \mathcal{R}_l(r)\, Y_{lm}(\theta,\ \phi). \tag{3.73}$$

Очевидно, в конечном итоге функционал (3.72) представит собой квадратичную функцию коэффициентов C_{lm}

$$\Lambda = \sum_{lm;\ l'm'} \Lambda_{lm;\ l'm'} C_{lm} C^*_{l'm'}. \tag{3.74}$$

Далее, условие стационарности дает систему линейных уравнений, детерминант которой $|\ \Lambda_{lm;\ l'm'}\ |$ должен обратиться в нуль.



а *б*

Фиг. 59. Обычная функция Грина (*а*), описывающая распространение волны из точки **r′** в точку **r**, заменяется структурной функцией Грина (*б*); последняя объединяет волны, идущие из всех эквивалентных точек решетки **r″**.

Этот детерминант есть функция волнового вектора **k** и энергии $\mathcal{E} = \varkappa^2$. Корни детерминанта устанавливают искомые соотношения, определяющие различные ветви функции $\mathcal{E}(\mathbf{k})$.

Небезынтересен и фактический вид этого детерминанта. Элементы его даются выражением

$$\Lambda_{lm;\ l'm'} = A_{lm;\ l'm'} + \varkappa \delta_{ll'} \delta_{mm'} \frac{n_l' - n_l L_l}{j_l' - j_l L_l}. \tag{3.75}$$

Коэффициенты $A_{lm;\ l'm'}$ определяются структурой кристалла. Они появляются из разложения функции Грина (3.71) по сферическим гармоникам, зависящим от полярных углов векторов **r** и **r″**. Эти коэффициенты зависят от $\varkappa$ и **k**, но во всех других отношениях они определяются только структурой решетки. Фактические формулы очень сложны, поскольку в них входят коэффициенты Клебша — Гордана и сферические функции Бесселя j_l и n_l от различных аргументов. При вычислении решеточных сумм здесь оказывается полезным метод Эвальда (§ 3 гл. 2), что можно было пред-

видеть уже на основании вида знаменателей. Тем не менее для каждой данной структуры коэффициенты $A_{lm;\,l'm'}$ можно табулировать раз и навсегда.

Атомный потенциал входит в (3.75) через логарифмическую производную L_l радиальной функции $\mathcal{R}_l$, взятую на поверхности сферы — так же как и в формуле (3.65). Это связано с тем, что пробная функция (3.73) удовлетворяет внутри атомной сферы уравнению Шредингера, и поэтому подынтегральные выражения в формулах (3.70) и (3.72) можно переписать с учетом равенства

$$v_a(\mathbf{r})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\nabla^2 + \mathscr{E})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{3.76}$$

Пользуясь далее теоремой Грина, приходим к поверхностным интегралам, в которых фигурируют производные от функции Грина [они появляются и в формуле (3.75) в виде функций n_l' и j_l'] и производные радиальной функции. В этом методе существенно предположение о сферической симметрии (вблизи каждого атома) потенциала $v_a(\mathbf{r})$.

Отсюда ясно, что *метод функций Грина* (известный еще как метод Корринги, Кона и Ростокера, или ККР) очень похож на метод присоединенных плоских волн. В последнем методе строится разложение по сферическим гармоникам (до желаемого порядка), после чего нужно решить секулярное уравнение, возникающее в связи со вкладами от различных векторов обратной решетки. В методе ККР по всем векторам решетки [фактически после фурье-преобразования функции $G(\varkappa, \mathbf{k}; \mathbf{r} - \mathbf{r}'')$ — по векторам обратной решетки] берется сумма, но затем (за счет вкладов от различных сферических гармоник) вновь возникает секулярный детерминант. Для применения обоих методов нужны быстродействующие вычислительные машины, и оба они вполне «работоспособны». Преимущество метода ККР состоит в том, что в элементах детерминанта структурные и атомные свойства разделяются и потому их можно рассчитать отдельно и быстро объединить. Преимущество метода присоединенных плоских волн состоит в том, что он дает лучшую картину волновых функций вне атомной сферы.

§ 9. Модельные псевдопотенциалы

В § 6 настоящей главы мы видели, что влияние потенциалов отдельных атомов на электроны можно свести к воздействию слабого псевдопотенциала. Как отражается этот важный факт на расчете зонной структуры в случае ячеечного потенциала?

Потенциалы атомов не фигурируют явно ни в формуле (3.65) (метод ППВ), ни в формуле (3.75) (метод ККР); указанные соотношения содержат только градиенты функций $\mathcal{R}_l$, вычисленные на поверхности атомной сферы. Те же градиенты появляются

и в теории рассеяния на сферическом потенциале (метод парциальных волн, см. § 5 гл. 5). Мы сшиваем каждую радиальную волновую функцию $\mathscr{R}_l(r, \mathscr{E})$ с волновой функцией свободного электрона, отвечающей тому же значению энергии $\mathscr{E} = \varkappa^2$ и моменту количества движения l. При этом определяется *фаза* $\eta_l(\mathscr{E})$, связанная с логарифмической производной функции $\mathscr{R}_l$ формулой

$$L_l \equiv \frac{\mathscr{R}_l'(R_s, \mathscr{E})}{\mathscr{R}_l(R_s, \mathscr{E})} = \frac{j_l'(\varkappa r) - \operatorname{tg}\eta_l(\mathscr{E}) \cdot n_l'(\varkappa r)}{j_l(\varkappa r) - \operatorname{tg}\eta_l(\mathscr{E}) \cdot n_l(\varkappa r)}\Bigg|_{r=R_s}. \qquad (3.77)$$

Сферические функции Бесселя j_l и n_l (j_l' и n_l' — их производные) представляют собой, разумеется, решения радиального уравнения Шредингера (3.60) для свободной частицы вне потенциальных ям (ср. фиг. 58).

Видно, что, определив фазы всех парциальных волн при любых значениях энергии, мы получили бы всю необходимую информацию о потенциале атома; например, в выражении (3.75) диагональные элементы секулярного детерминанта содержат просто $\varkappa \operatorname{ctg}\eta_l(\mathscr{E})$. Это довольно естественно; фазы определяют сечение рассеяния электронов отдельным атомом, а следовательно, и картину дифракции электронов с энергией $\mathscr{E}$ на решетке из атомов. Можно думать, что каждый атом рассеивает так, как если бы он был изолированным и характеризовался *амплитудой рассеяния* на угол θ (*t-матрицей*) стандартного вида:

$$t_a(\theta) = -\frac{4\pi N}{\varkappa} \sum_l (2l+1) \sin\eta_l \exp(i\eta_l) P_l(\cos\theta). \qquad (3.78)$$

Наличие глубокой потенциальной ямы может привести к большим значениям фаз. Однако в формулах (3.77) и (3.78) можно, очевидно, отбросить в выражениях для η_l все слагаемые, кратные π. Принимать во внимание нужно только остаток; вполне возможно, что он приводит к очень слабому рассеянию. Из теории рассеяния известно, что с ростом глубины ямы поперечное сечение $|t_a(\theta)|^2$ не возрастает до бесконечности, а осциллирует по мере появления новых связанных состояний; при этом по порядку величины оно редко превышает несколько электронных длин волн в квадрате. Другими словами, *борновское приближение, в котором сечение рассеяния с переходом из состояния* $\mathbf{k}$ *в состояние* $\mathbf{k}'$ *пропорционально величине* $|\langle \mathbf{k}' | v_a | \mathbf{k} \rangle|^2$, *неприменимо, если потенциал* $v_a(\mathbf{r})$ *очень глубок*. В этом случае вместо названного приближения надо пользоваться, например, методом парциальных волн.

В этом обстоятельстве как раз и состоит причина медленной сходимости рядов, фигурирующих в модели почти свободных электронов (§ 2 настоящей главы). Действительно, мы пользуемся теорией возмущений, дабы описать рассеяние на каждом атоме

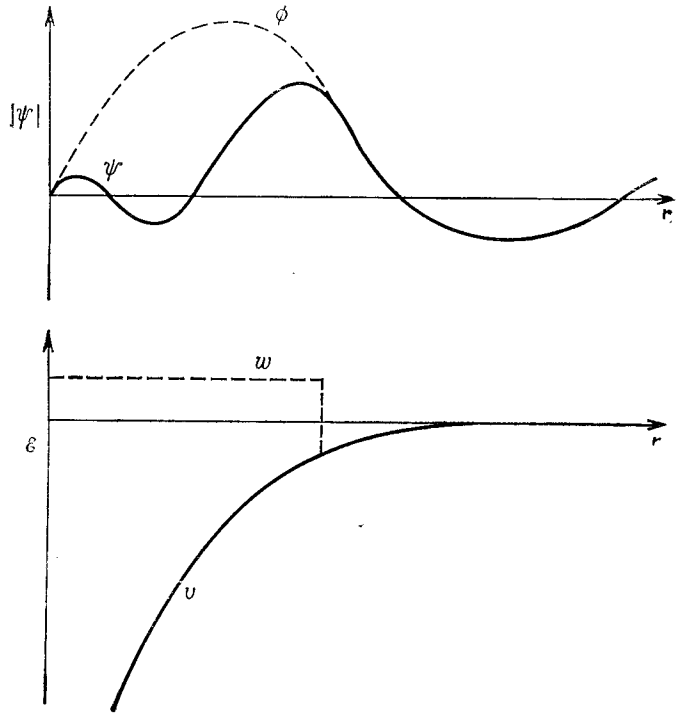
кристалла. Однако для описания быстрых осцилляций волновой функции внутри атома нужны фурье-компоненты потенциала высокого порядка. Последние в то же время лишь очень слабо влияют на общую картину дифракции блоховских волн вне атомных остовов. Каждый узел функции $\mathscr{R}_l$ добавляет к фазе η_l слагаемое π, но это не меняет существенно выражений (3.65), (3.75) и (3.78). Введение псевдопотенциала (3.50) в методе ортогонализованных плоских волн представляет собой с этой точки зрения не что иное, как аналитический прием для устранения указанных узлов путем вычитания ортогонализованных волновых функций внутренних состояний атомного остова. Остающийся слабый псевдопотенциал Γ устроен так, что вне атомного остова он приводит к тем же волновым функциям, что и исходный потенциал атома v_a.

Эта интерпретация роли псевдопотенциала наводит на мысль о возможности иначе подойти ко всей проблеме зонной структуры — *заменить потенциал отдельного атома v_a слабым потенциалом w_a, который характеризуется той же амплитудой рассеяния электронов проводимости*. Интуитивно представляется очевидным, что энергия электрона в исходном кристалле $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ будет такой же, как и в указанном гипотетическом материале. В последнем случае, однако, метод почти свободных электронов должен будет давать хорошо сходящиеся выражения. Все, что мы должны сделать, — это заменить величины $\mathscr{V}_{\mathbf{g}'-\mathbf{g}}$ и $\Gamma_{\mathbf{g}\mathbf{g}'}$, фигурирующие соответственно в формулах (3.14) и (3.64), на подходящие фурье-компоненты нашего *модельного потенциала*.

Такая программа сталкивается с трудностями из-за нелокальности и неоднозначности псевдопотенциала и из-за зависимости его от энергии. Трудности эти уже были выявлены в связи с аналитическим выражением (3.56) для псевдопотенциала. При фиксированных энергии $\mathscr{E}$ и моменте количества движения l существует бесконечно много локальных потенциалов $w_l(\mathbf{r}, \mathscr{E})$, для которых решение радиального уравнения Шредингера (3.60) точно воспроизводит истинную радиальную волновую функцию $\mathscr{R}_l$ вне атомного остова (фиг. 60). Однако, как правило, один и тот же модельный потенциал $w_l(\mathbf{r}, \mathscr{E})$ неприменим для различных значений l или для различных энергий. Поэтому возникает необходимость вводить операторы типа (3.55), по-разному действующие на компоненты волновой функции, соответствующие различным значениям момента количества движения. На практике конкретный вид каждой компоненты *модельного псевдопотенциала* $w_l(\mathbf{r}, \mathscr{E})$ выбирается главным образом по соображениям удобства вычислений, а не по каким-либо иным более глубоким причинам.

Для решетки, изображенной на фиг. 58, следует, очевидно, взять модельный потенциал в виде δ-функций на поверхности атомной сферы и для каждого l подобрать мощность δ-функции

так, чтобы воспроизвести фазу $\eta_l(\mathscr{E})$ (фиг. 61). Пользуясь известными аналитическими свойствами плоских волн и сферических функций Бесселя, мы получаем для матричных элементов «псевдо-



Фиг. 60. Модельный потенциал w, которому внутри атома отвечает волновая функция ϕ, имитирует действие истинного потенциала v, которому соответствует истинная волновая функция ψ.

потенциала», которые фигурируют в секулярном уравнении метода ККР, следующую формулу:

$$T_{gg'}^{\text{К КР}} = -\frac{4\pi N}{\varkappa}\sum_l (2l+1)\,\operatorname{tg}\eta_l' \frac{j_l(|\mathbf{k}-\mathbf{g}|R_s)\,j_l(|\mathbf{k}-\mathbf{g}'|R_s)}{\{j_l(\varkappa R_s)\}^2} P_l(\cos\theta_{gg'}), \tag{3.79}$$

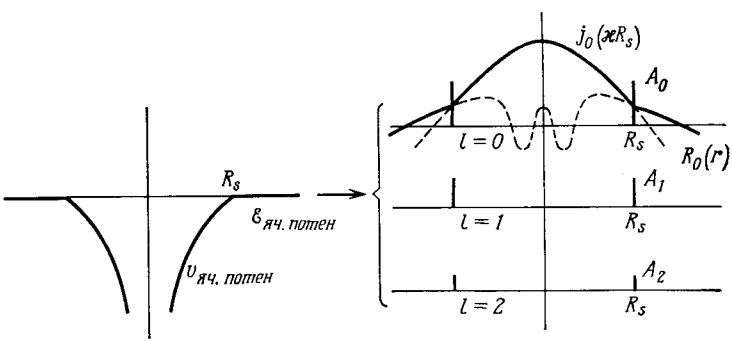
где

$$\operatorname{ctg}\eta_l' \equiv \operatorname{ctg}\eta_l - \frac{n_l(\varkappa R_s)}{j_l(\varkappa R_s)}. \tag{3.80}$$

Выражение (3.79) весьма сходно с формулой (3.78) для амплитуды рассеяния изолированным атомом. Оно переходит в нее в пределе

малых фаз, когда вблизи границы зоны Бриллюэна $|\mathbf{k}-\mathbf{g}| \approx |\mathbf{k}-\mathbf{g}'| \approx \varkappa$.

Любопытно, что секулярное уравнение метода ККР можно преобразовать в систему уравнений метода почти свободных электронов с матричными элементами потенциала вида (3.79). Для этого нужно только провести ряд преобразований матриц из представления момента количества движения (3.64) в представление векторов обратной решетки. Формула (3.79) и выражение (3.65) для матричных элементов в методе ППВ имеют сходную алгебраическую структуру, хотя последнее выражение само по себе нельзя вывести из какого-либо набора простых локальных потенциалов.

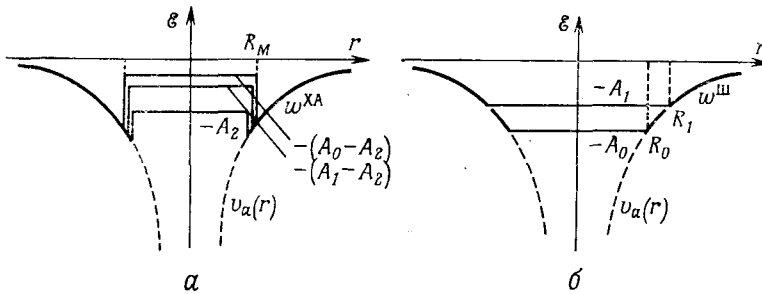


Фиг. 61. Модельный псевдопотенциал, используемый для расчета матричных элементов в методе ККР.

Практический расчет ячеечного потенциала для того или иного конкретного кристалла представляет собой довольно сложную процедуру, заметную роль в которой играет учет эффектов экранирования, корреляции и обмена (см. гл. 5). Очень удобно с самого начала, так сказать, еще до того, как атомы объединяются в решетку, заменить глубокие потенциальные ямы в пределах атомных остовов модельным псевдопотенциалом w, действующим на валентные электроны. Если взять такой псевдопотенциал (вне атомного остова) в кулоновском виде, $(-Ze^2/r)$, то можно даже рассчитать спектральные термы свободного атома и подобрать параметры потенциала w так, чтобы получить согласие с экспериментом. Такая процедура позволяет обойти многие теоретические расчеты самосогласованного поля в атомах. Она составляет основу методов *Хейне — Абаренкова и Шоу*; соответствующие *модельные псевдопотенциалы* схематически изображены на фиг. 62.

В методе Хейне — Абаренкова внутренняя область «атомного остова» имеет произвольный радиус, а потенциал $w^{\text{ХА}}$ в ней считается постоянным и таким, чтобы для любого значения момента количества движения получались правильные собственные значе-

ния энергии стационарных состояний электронов. В методе Шоу для каждого значения l радиус R_l подбирается так, чтобы не было скачка потенциала $w^{\text{Ш}}$ на «границе атомного остова». Возникают,



Фиг. 62. *а* — модельный псевдопотенциал Хейне — Абаренкова; *б* — модельный псевдопотенциал Шоу.

однако, трудности при подборе этих параметров для таких значений энергии $\mathscr{E}$ блоховских состояний, которые не совпадают со спектральными термами атома.

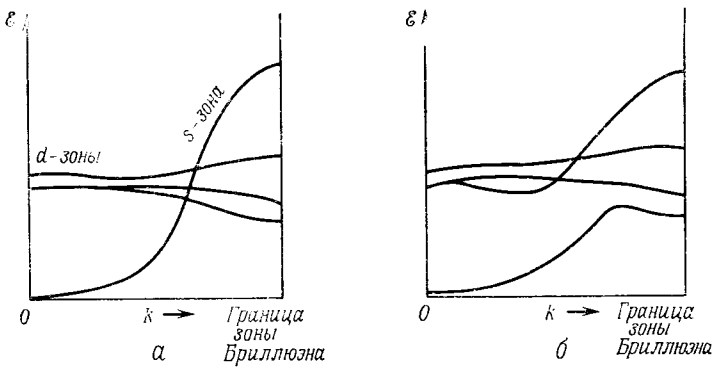
§ 10. Резонансные зоны

Уже в ранних работах по методу сильной связи (§ 4 настоящей главы) было замечено, что волновые функции d-состояний очень сильно концентрируются внутри атомного остова; по этой причине перекрытие их между соседними атомами может приводить к образованию только узких зон. В *переходных элементах* не все внутренние d-уровни заполнены, и лежат они очень близко к s- и p-уровням валентных электронов. Последние гибридизируются, образуя обычную зону проводимости. Узкая «d-зона» с плотностью состояний, способной вместить до 10 электронов на атом, попадает внутрь «s — p-зоны» и *гибридизируется* с ней в точках, где эти зоны пересекаются (фиг. 63). Понятно, что описанная ситуация очень важна из-за связанных с ней магнитных явлений.

Нетрудно найти интерполяционную схему, т. е. ввести *модельный гамильтониан* с подгоночными параметрами, так чтобы в методе ЛКАО d-зона изображалась волновой функцией вида (3.31). Степень гибридизации при этом будет определяться произвольными матричными элементами, связывающими две субматрицы, отвечающие s — p- и d-зонам.

Однако надлежащая количественная трактовка должна учитывать и такой факт, подчеркнутый в § 4 настоящей главы (см. фиг. 54): при образовании кристалла сами атомные функции исчезают из-за перекрытия атомных потенциалов. Такое исчезновение атомных функций, однако, не всегда бывает полным — вблизи

исходных d-уровней могут сохраниться *виртуальные связанные состояния*. В динамической теории колебаний решетки (§ 12 гл.2) мы называли *резонансным* такое возбуждение, которое, будучи сильно сконцентрировано вблизи атома примеси, имело все же конечную амплитуду и в остальной части кристалла. Подобным же образом волновая функция электрона с резонансной энергией может характеризоваться большой амплитудой внутри потенциальной ямы, не будучи в то же время строго там локализованной. Рассмотрение радиального уравнения Шредингера (3.60)



Фиг. 63. *а* — d-зоны, пересекающие s-зону; *б* — s — p-гибридизация.

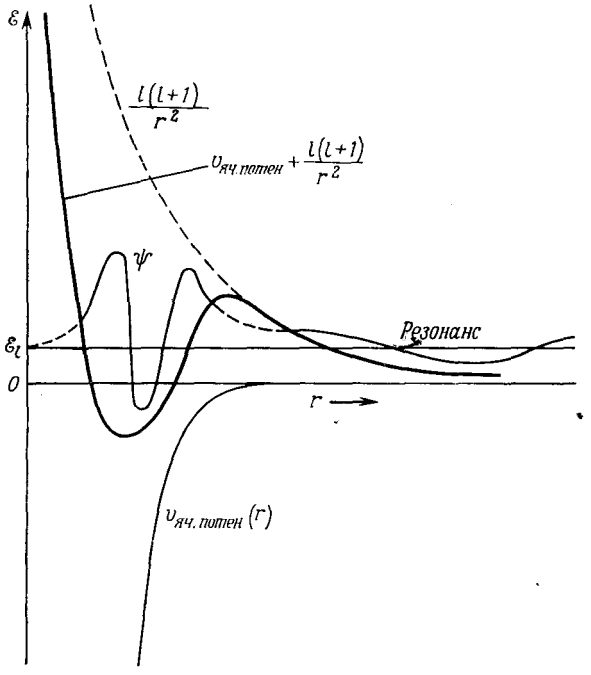
показывает, что это легко может случиться при $l \neq 0$ из-за действия «центробежного потенциала» $l(l+1)/r^2$. Последний создает барьер, сквозь который электрон может туннелировать со своего виртуального уровня (фиг. 64).

Существование таких резонансов (и не только для d-состояний, но даже в некоторых случаях и для p-состояний свободных атомов) представляет одно из неясных мест аналитической теории псевдопотенциала, изложенной в § 6 настоящей главы. Не ясно, например, нужно ли при ортогонализации относить такие состояния к атомному остову. Чтобы уяснить себе ситуацию, необходимо еще раз вернуться к общей теории рассеяния, в которой резонансы давно и хорошо известны. Вблизи резонансной энергии $\mathscr{E}_l$ фаза l-й парциальной волны проходит через $\pi/2$ в соответствии с формулой

$$\operatorname{tg} \eta_l(\mathscr{E}) \approx \frac{W_l}{\mathscr{E} - \mathscr{E}_l}. \tag{3.81}$$

Подставив ничтоже сумняшеся это выражение в формулы метода ППВ или ККР, мы можем найти соответствующий закон дисперсии электронов $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. При этом должно получиться сложное выра-

жение, центрированное около точки $\mathscr{E}_l$ — точно так же, как и в методе сильной связи (фиг. 63). Однако в данном случае положение и ширина *резонансной зоны* внутри зоны проводимости выражаются через энергию $\mathscr{E}_l$, отсчитанную от нуля ячеечного потенциала и через ширину резонанса W_l. Ни одну из этих величин нельзя строго вычислить в методе ЛКАО.

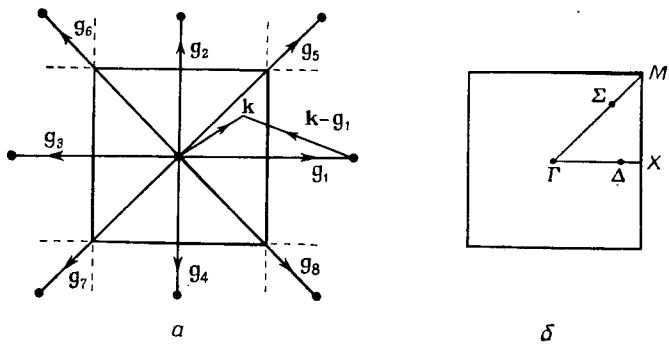


Фиг. 64. Волновая функция виртуального состояния, проникающая сквозь центробежный барьер.

Если подставить выражение (3.81) в формулу (3.79) для матричных элементов псевдопотенциала ККР, то величины $\Gamma_{gg'}$ окажутся сингулярными при энергии, близкой к $\mathscr{E}_l$. Эта сингулярность сильно ухудшает сходимость рядов в методе почти свободных электронов. Последнее, однако, не связано с особенностями именно этого метода. Сильная энергетическая зависимость матричных элементов псевдопотенциала даже на значительном удалении от резонансного уровня составляет характерную черту теории зонной структуры многих твердых тел. Она не всегда в достаточной мере учитывается в расчетах.

§ 11. Симметрия кристаллов и спин-орбитальное взаимодействие

При расчете структуры зон весьма важную роль играют свойства симметрии кристалла. Их обычно исследуют с помощью теории групп, однако последняя слишком обширна, чтобы излагать ее в этой книге. В общем основная теорема гласит, что *энергия, рассматриваемая как функция квазиимпульса в зоне Бриллюэна, обладает симметрией всей точечной группы кристалла.* Любые преобразования (например, вращения кристалла вокруг оси), оставляющие кристалл неизменным, преобразуют в себя саму также и функцию $\mathscr{E}(\mathbf{k})$.



а *б*

Фиг. 65. *а* — произвольная точка $\mathbf{k}$ в обратном пространстве; *б* — точки и линии симметрии в квадратной зоне Бриллюэна.

Этим обстоятельством можно воспользоваться для классификации и упрощения энергетических уровней и волновых функций, соответствующих различным точкам зоны Бриллюэна. Рассмотрим, например, квадратную решетку с квадратной зоной Бриллюэна. Выберем некоторую произвольную точку $\mathbf{k}$ и поставим себе задачу разложить соответствующую волновую функцию в ряд по присоединенным или по ортогонализованным плоским волнам — так, как это делалось в формулах (3.63) или (3.43):

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \phi_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}. \tag{3.82}$$

Условимся включать в сумму (3.82) только слагаемые с обратными векторами из набора, показанного на фиг. 65, *а*. Вообще говоря, при этом все векторы $(\mathbf{k}-\mathbf{g})$ будут различными по величине и по направлению. То же будет относиться и к коэффициентам $\alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}}$ — никаких явных соотношений между ними не будет. Поэтому нельзя обойтись без решения секулярного уравнения максимальной степени сложности.

Пусть, однако, решение ищется в некоторой точке Δ, лежащей на оси симметрии в зоне Бриллюэна. Очевидно, тогда в разложении (3.82) будет много одинаковых коэффициентов. Например, пары точек ($\mathbf{g}_5$ и $\mathbf{g}_8$), ($\mathbf{g}_2$ и $\mathbf{g}_4$), ($\mathbf{g}_6$ и $\mathbf{g}_7$) расположены симметрично по отношению к точке Δ и потому им будут соответствовать одинаковые коэффициенты. Можно считать, что вместо 8 имеется только 5 различных коэффициентов. Соответственно детерминант будет более низкого порядка и решать секулярное уравнение будет легче.

То же самое справедливо и для точки Σ, лежащей на диагонали. В точках X и M будут дальнейшие упрощения, так как они лежат на серединах векторов обратной решетки, что приводит к появлению новых соотношений между коэффициентами. Чем выше симметрия точки в зоне Бриллюэна, тем ниже порядок секулярного уравнения, которое надо решать. *При заданном объеме вычислений для точек с высокой симметрией можно получить более точные значения функции* $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, *чем для произвольной точки зоны.*

Теория групп дает, пожалуй, даже больше. Она позволяет установить вид функций, которые входят в разложение с одинаковыми коэффициентами (в более сложных случаях с коэффициентами, различающимися множителями типа $1/\sqrt{3}$). Она указывает также, в каких точках зоны Бриллюэна можно ожидать вырождения уровней. Например, в точке M имеется, скажем, 4 вырожденные по энергии ортогонализованные плоские волны или 4 присоединенные плоские волны, соответствующие векторам $\mathbf{k}$, $(\mathbf{k}-\mathbf{g}_5)$, $(\mathbf{k}-\mathbf{g}_1)$ и $(\mathbf{k}-\mathbf{g}_2)$ на фиг. 65. Отвечающие им уровни будут расщепляться под действием возмущения, связанного с потенциалом решетки. Можно доказать, однако, что двукратное вырождение всегда остается. При построении изоэнергетических поверхностей такая информация оказывается весьма полезной.

Есть один случай, когда теория групп очень важна. Именно известно, что в тяжелых атомах имеет место сильное *спин-орбитальное взаимодействие*. Оно описывается оператором вида $\lambda\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$, где $\mathbf{S}$ — оператор спина электронов, а $\mathbf{L}$ — оператор орбитального момента количества движения. В случае свободного атома этот оператор приводит к снятию вырождения некоторых состояний с одинаковыми пространственными волновыми функциями, но с противоположно направленными спинами. Например, атомный P-уровень расщепляется на два: $P_{3/2}$ и $P_{1/2}$. Они отвечают полному моменту количества движения $j = {}^3/_2$ и $j = {}^1/_2$ соответственно.

При построении энергетических зон мы предполагали до сих пор, что спин не играет роли; мы просто пользовались пространственными волновыми функциями, считая, что два электрона с противоположными спинами всегда можно поместить в два состояния с одной и той же пространственной волновой функцией $\psi_{\mathbf{k}}$. Спин-

орбитальное взаимодействие может снять вырождение этих состояний. Заметим, однако, что фундаментальный квантовомеханический принцип *симметрии относительно обращения времени* всегда сохраняет *крамерсовское вырождение* между произвольной блоховской функцией $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и ее комплексно сопряженной функцией $\psi^*_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Последняя функция описывает состояния, отличающиеся от $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ изменением знака одновременно волнового вектора и спина электрона. Для «бесспиновых» частиц независимо от точечной группы симметрии решетки этот принцип приводит к равенству $\mathscr{E}(-\mathbf{k}) = \mathscr{E}(\mathbf{k})$.

В произвольной точке зоны Бриллюэна, в которой сами функции $\psi_{\mathbf{k}}$ не вырождены, спин-орбитальное взаимодействие не разделяет состояний с противоположными спинами, если потенциал решетки обладает центром инверсии. Действительно, изменение ориентации спина в состоянии с волновой функцией $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ эквивалентно переходу к функции $\psi_{\mathbf{k}}(-\mathbf{r})$ — последняя принадлежит той же энергии.

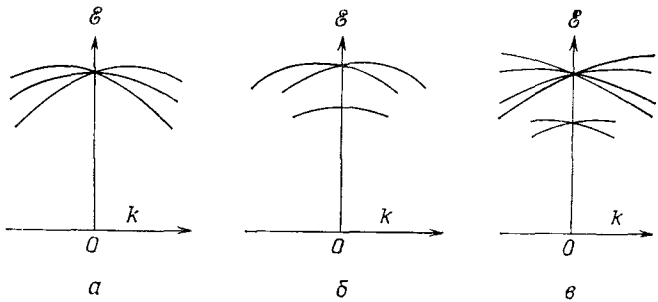
В зоне Бриллюэна есть особые точки, в которых влияние спин-орбитального взаимодействия может оказаться весьма важным. Наиболее интересен центр зоны Бриллюэна — точка кубической симметрии. В модели сильно связанных электронов мы могли построить «p-зону» из атомных p-функций. В атоме есть три такие функции, и они вырождены. Соответственно получаются три p-зоны, отвечающие, скажем, атомным функциям типа p_x, p_y и p_z. Эти три зоны вырождены в точке $\mathbf{k} = 0$, они переходят друг в друга при преобразованиях кубической симметрии в этой точке. Каждое состояние в зоне дважды вырождено по спину, так что всего имеется шестикратное вырождение.

При наложении спин-орбитального взаимодействия происходит расщепление на четырехкратно и двукратно вырожденные уровни. Действительно, теперь при построении зон следует исходить из атомных функций типа $p_{3/2}$, четырехкратно вырожденных, и типа $p_{1/2}$, вырожденных двукратно. Интересно посмотреть, что случится, если отойти от точки $\mathbf{k} = 0$ в некотором произвольном направлении. Если решетка имеет центр инверсии, то каждый уровень будет еще оставаться двукратно вырожденным, что показано на фиг. 66, *б*. Можно сказать, что зона с $j = {}^3/_2$ вновь расщепляется на зону с $m_j = \pm {}^3/_2$ (проекция берется, например, на направление вектора $\mathbf{k}$) и на зону с $m_j = \pm {}^1/_2$. В отсутствие центра инверсии эти зоны дополнительно расщепились бы так, как показано на фиг. 66, *в*. В результате спин-орбитального взаимодействия спин электрона становится чувствительным к тому, сколь «закручен» потенциал кристалла вокруг направления вектора $\mathbf{k}$.

Эти эффекты играют важную роль у потолка валентной зоны в таких полупроводниках, как Ge и InSb. В первом случае спра-

ведлива картина, изображенная на фиг. 66, *б*, во втором — центр инверсии отсутствует, и вырождение, имеющее место в центре зоны Бриллюэна, снимается, если отойти от центра в произвольном направлении. Фактический знак и величину расщепления можно в известной мере предугадать, зная положение вещей в свободном атоме.

При количественном расчете удобно рассматривать оператор спин-орбитального взаимодействия $\lambda\,\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ как возмущение. Вбли-



Фиг. 66. Влияние спин-орбитального взаимодействия на уровни *p*-типа вблизи центра зоны Бриллюэна.

а — шесть уровней, вырожденных в точке $\mathbf{k} = 0$; *б* — в решетке с центром инверсии спин-орбитальное взаимодействие оставляет все уровни двукратно вырожденными; *в* — в отсутствие центра инверсии вырождение снимается полностью.

зи центра зоны Бриллюэна этот оператор действует главным образом на периодическую часть $u_{\mathbf{k}}$ функции Блоха, удовлетворяющую уравнению (3.38). Пользуясь сходством этого уравнения с обычным уравнением Шредингера, мы можем рассматривать слагаемое

$$-\frac{i\hbar^2}{m}\mathbf{k}\cdot\nabla=\frac{\hbar}{m}\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{p} \tag{3.83}$$

как добавку, слабо возмущающую (при малых $\mathbf{k}$) функцию u_0. Исходя из этого, можно, не выполняя полного расчета зонной структуры, вычислить энергию спин-орбитального расщепления. Такой подход известен как $\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{p}$-*метод*.

ГЛАВА 4

СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Остановитесь, о вы, непрерывно движущиеся сферы...

Марлоу

§ 1. Типы твердых тел. Зонная картина

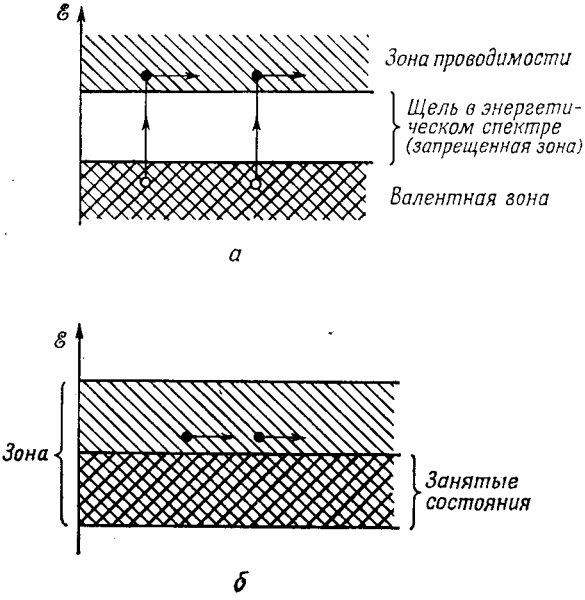
Мы довольно подробно рассмотрели теорию электронной структуры твердых тел, так как именно эта структура определяет тип твердого тела и макроскопические свойства его.

Рассмотрим полностью заполненную зону, над которой имеется энергетическая щель (запрещенная зона). Это — основное состояние; из свойств симметрии его явствует, что электрический ток протекать не должен. Чтобы вызвать ток, прикладывают электрическое поле, которое возбуждает некоторые электроны в состояния, дающие результирующий вклад в ток. Однако при наличии энергетической щели для перевода электронов вверх через щель в следующую за ней зону требуется конечная энергия возбуждения. Малое постоянное электрическое поле не может сообщить электронам эту энергию, и, следовательно, твердое тело рассматриваемого типа будет *изолятором*.

Допустим, однако, что ширина запрещенной зоны $\mathscr{E}_{\text{gap}}$ невелика. В результате тепловых флуктуаций при конечной температуре T малое, но все же отличное от нуля число электронов будет возбуждено в верхнюю зону. Это число определяется характерным больцмановским множителем вида $\exp(-\mathscr{E}_{\text{gap}}/kT)$. Такие электроны способны без труда переносить ток, и потому материал будет обладать конечной электропроводностью, быстро возрастающей с ростом температуры. В этом случае говорят, что вещество представляет собой *полупроводник* (фиг. 67).

Пусть теперь зона не заполнена до конца (как, например, в одновалентном металле). При этом истинное основное состояние системы по-прежнему симметрично относительно замены знака у любого из волновых векторов, и, следовательно, ток в нем равен нулю. Однако бесконечно близко к верхнему заполненному уровню расположены токонесущие состояния зоны. Соответственно проводимость будет велика и не будет слишком сильно зависеть от температуры (эта зависимость остается лишь постольку, поскольку температура влияет на процессы рассеяния электронов). В этом случае мы имеем дело с типичным *металлом*.

Чтобы установить, будет ли данное твердое тело скорее всего металлом, полупроводником или изолятором, вспомним (§ 6, гл. 1), что зона Бриллюэна содержит ровно столько «разрешенных **k**-векторов», а следовательно, и различных электронных волновых функций, сколько элементарных ячеек содержит кристалл. Но на каждую разрешенную пространственную волновую функцию может приходиться 2 электрона с противоположно направленными спинами. Поэтому если в единице объема содержится N элементарных ячеек, то на каждую энергетическую зону



Фиг. 67. *а* — возбуждение носителей в полупроводнике; *б* — перенос тока электронами в металле.

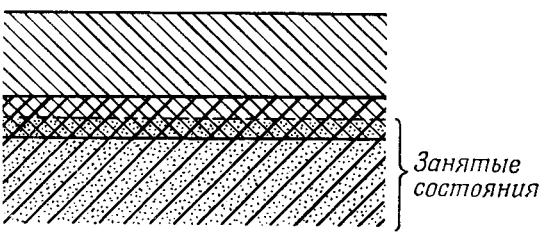
приходится $2N$ электронных состояний, т. е. по 2 состояния на элементарную ячейку в одной зоне. Подсчитывая число электронов, приходящихся на элементарную ячейку, можно в известной мере предугадать свойства твердого тела.

1. Твердое тело, в котором на элементарную ячейку приходится *один* свободный электрон, всегда будет металлом. Типичные представители таких тел — *одновалентные щелочные металлы* Li, Na, K, Rb, Cs и *благородные* — Cu, Ag, Au. У всех них энергетическая зона и зона Бриллюэна заполнены наполовину.

2. Твердое тело, в котором на элементарную ячейку приходится *нечетное* число электронов, всегда будет металлом. Так,

в Al, Ga, In, Tl на атом приходится по 3 электрона, которые могут заполнить лишь одну энергетическую зону и еще половину зоны.

Заметим, однако, что As, Sb, Bi, в которых на атом приходится по 5 электронов, кристаллизуются в структуре с 2 атомами на элементарную ячейку, в силу чего указанное только что правило к ним неприменимо. И действительно, эти вещества представляют собой *полуметаллы*; 10 электронов почти полностью заполняют 5 энер-



Фиг. 68. Перекрывающиеся энергетические зоны.

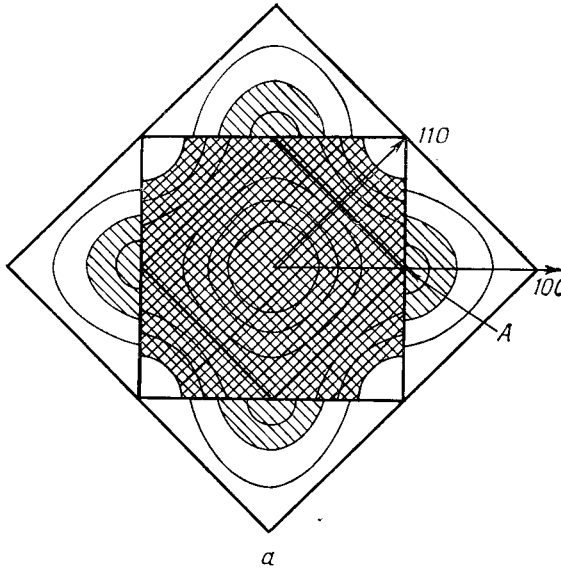
гетических зон; однако последняя из них заполнена не до конца и слегка перекрывается с 6-й зоной. Поэтому при любой температуре всегда имеется некоторое количество электронов, способных переносить ток.

3. Твердое тело, в котором на элементарную ячейку приходится *четное* число электронов, не обязательно представляет собой изолятор. Действительно, энергетические зоны могут *перекрываться* (фиг. 68). При этом может оказаться энергетически выгодным не заполнение нижней зоны, а переход части электронов в верхнюю зону.

В одномерном случае этого не происходит: все зоны отделены друг от друга (см. фиг. 38). Но в реальных металлах вполне возможна ситуация, схематически изображенная на фиг. 69. Именно в некоторых точках границы зоны Бриллюэна энергетическая щель, конечно, может быть. Однако область вблизи дна 2-й энергетической зоны (например, вблизи точки A) может оказаться ниже потолка 1-й зоны. Поэтому электроны «переливаются» через край зоны Бриллюэна вблизи точки A и углы зоны остаются незанятыми.

Возникновение такой ситуации легко проследить, пользуясь моделью почти свободных электронов и схемой расширенных зон (ср. § 3 гл. 3). Сфера, вмещающая $2N$ состояния, пересекает границы зоны Бриллюэна в различных местах (фиг. 70). Если соответствующие фурье-компоненты потенциала (или псевдопотенциала) достаточно малы, то при пересечении границ зоны Бриллюэна отдельные части сферы просто разъединятся; в остальных же местах сфера Ферми останется практически неизменной.

Тот факт, что эти кусочки поверхности Ферми можно вновь соединить в схеме приведенных или повторяющихся зон, не имеет отношения к обычным электрическим свойствам кристалла.

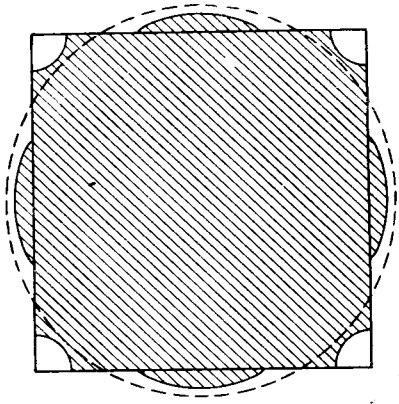


Фиг. 69. Перекрытие зон в двухвалентном металле.
а — схема расширенных зон; *б* — энергия как функция вектора k в приведенной зоне.

4. Все твердые *тела*, построенные *из двухвалентных элементов*, оказываются металлами — энергетические щели не столь велики, чтобы удержать электроны в одной зоне Бриллюэна.

Однако некоторые из них (Sr, Ba) — плохие проводники; по всей вероятности, перекрытие зон у них мало.

5. Твердые *тела*, построенные *из четырехвалентных элементов*, оказываются либо металлами, либо полупроводниками. Интересен случай олова, которое в одной фазе представляет собой металл, а в другой — полупроводник. Изменение структуры кристалла меняет форму зоны Бриллюэна, а следовательно, и возможности появления запрещенных зон, достаточно широких, чтобы удержать все электроны. В IV группе периодической системы элементов наблюдается интересная последовательность свойств. Углерод в виде алмаза представляет собой полупроводник со столь широкой запрещенной зоной, что практически он оказывается изолятором. Кремний и германий — типичные полупроводники. Олово может быть как металлом, так и полупроводником. Свинец — типичный металл. Структуру энергетических зон в этих кристаллах можно представить себе с помощью модели почти свободных электронов; полупроводники — это «металлы» с большими энергетическими щелями и без перекрытия зон.

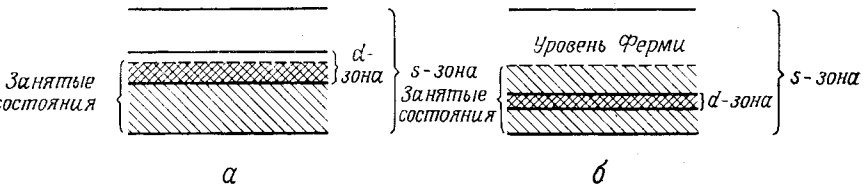


Фиг. 70. Сфера свободных электронов, пересекающая границы зоны Бриллюэна.

6. Атомы *переходных элементов*, входящих как в группу железа (Cr, Mn, Fe, Co, Ni), так и в другие группы, которые предшествуют ей в периодической таблице, характеризуются незаполненными внутренними d-оболочками. Например, в атоме Fe заняты только 6 из 10 состояний $3d$-оболочки, несмотря на то, что еще 2 электрона находятся во внешней $4s$-оболочке. Когда атомы сближаются, образуя твердое тело или жидкость, уровни энергии внешних валентных электронов создают широкую «s-зону». Последняя не слишком сильно отличается от зоны проводимости обычных металлов, описываемой в модели почти свободных электронов. С другой стороны, d-электроны в известном смысле (см. § 5 гл. 10) продолжают вести себя так, как если бы они по-прежнему принадлежали своим атомам. Для $4f$-электронов в группе *редкоземельных элементов* это, действительно, очень хорошее приближение. Однако d-функции различных атомов фактически должны перекрываться, образуя узкую «d-зону», способную вместить до 10 электронов на атом. Как мы видели в § 10 гл. 3, эта зона

пересекается и гибридизируется с s-зоной. Строго говоря, столь сложная энергетическая структура возникает из-за наличия резонанса при энергии бывшего атомного d-уровня, и ее нельзя разложить на отдельные s- и d-зоны.

Тем не менее естественно говорить, например, что ни одна из названных зон не заполнена и потому материал оказывается



Фиг. 71. *а* — переходный металл; *б* — благородный металл.

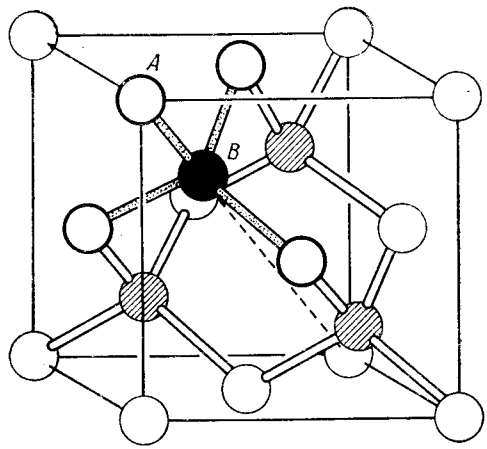
металлом; проводимость его обусловлена главным образом «s-электронами» (фиг. 71, *а*). В случае *благородных металлов* d-состояния сами по себе заполнены. Однако они образуют резонансную d-зону внутри обычной зоны проводимости почти свободных валентных электронов. Эта резонансная зона лежит на несколько электронвольт ниже уровня Ферми (фиг. 71, *б*), с чем и связан ряд важных эффектов; в отсутствие последних названные материалы были бы простыми одновалентными металлами (см. § 4 гл. 9).

§ 2. Типы твердых тел. Картина связей

Изложенное исчерпывает почти все результаты, которые легко получить в рамках модели энергетических зон. Рассмотрим, однако, вновь полупроводники Si и Ge. Они обладают *структурой алмаза* (фиг. 72), которая подобна гранецентрированной кубической структуре (см. § 3 гл. 1) с тем отличием, что на элементарную ячейку теперь приходится два атома. Чтобы построить решетку типа алмаза, надо взять гранецентрированную кубическую решетку, угол которой находится, скажем, в точке A, и поместить другой атом в точку B, лежащую на главной диагонали куба на расстоянии, равном $^1/_4$ ее длины от точки A. Далее нужно построить новую гранецентрированную кубическую решетку, совместив один из ее углов с точкой B. Получатся все взаимопроникающие гранецентрированные кубические решетки, в совокупности образующие решетку типа алмаза.

Последняя обладает той же зоной Бриллюэна, что и гранецентрированная кубическая решетка, но теперь на элементарную ячейку приходится 8 электронов, так что нужно заполнить 4 энергетические зоны. Рассматривая систему с точки зрения

модели сильно связанных электронов, видим, что упомянутые зоны образуются из 4 уровней свободного атома: в случае Si это один $3s$- и три $3p$-уровня, в случае Ge—$4s$- и $4p$-уровни. При сближении атомов зоны перекрываются и «смешиваются», в результате чего образуются 4 новые зоны, охватывающие почти ту же область энергий (как указывалось в § 11 гл. 3, три из них в отсутствие спин-орбитального взаимодействия были бы вырождены в центре зоны Бриллюэна). Верхняя зона отделена от трех *валентных* энергетической щелью порядка 1 *эв*.



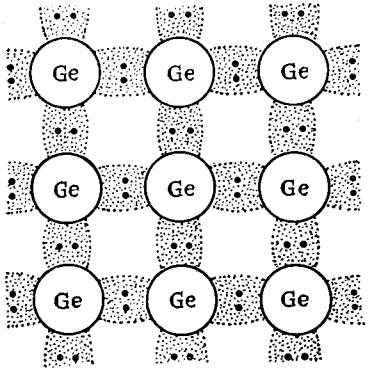
Фиг. 72. Тетраэдрические связи в структуре алмаза.

Вспомним теперь, что такая комбинация атомных s- и p-функций хорошо известна в теории химической связи. Известно, что, комбинируя их, можно получить четыре новые атомные волновые функции, каждая из которых вытянута в направлении к вершинам тетраэдра. В частности, тетраэдрическая симметрия молекулы типа CH_4 объясняется образованием *ковалентных связей* за счет спаривания электронов в состояниях с такими гибридными $s-p$-функциями. Обратимся вновь к фиг. 72. Видно, что атом в точке B окружен как раз 4 ближайшими соседями, расположенными в вершинах тетраэдра. Каждый из последних в свою очередь связан таким же образом со своими соседями и так далее. Иными словами, *весь кристалл подобен одной гигантской ковалентно связанной молекуле.*

Расчеты зонной структуры подтверждают эту точку зрения. Вполне хорошее согласие с опытными данными можно получить с помощью всего нескольких ортогонализованных плоских волн (с подходящими коэффициентами псевдопотенциала). Получающиеся в результате волновые функции описывают тенденцию к концентрации электронной плотности вдоль «связей». Электронная структура схематически представлена на фиг. 73. Каждый ион Ge или Si окружен 8 электронами, которые одновременно принадлежат и соседям этого иона. В действительности эти электроны не локализованы на связях. Их волновые функции, подобно функциям свободных электронов в металле, простираются на весь кристалл. Но в областях между соседними ионами всегда

существует электронное облако высокой плотности, соответствующее паре электронов с противоположно направленными спинами.

Заметим, однако, что сказанное до некоторой степени самоочевидно. Действительно, в решетке с небольшим координационным числом, для которой приближение ячеечного потенциала (§ 7 гл. 3) неудовлетворительно, потенциальная энергия электрона не будет оставаться постоянной во всей промежуточной области между атомными остовами. При любой попытке самосогласованного расчета (ср. § 2 гл. 5) электронный заряд будет автоматически накапливаться вдоль тех линий (соединяющих соседние атомные сферы), где потенциал будет понижен. Общие химические соображения кажутся существенными, коль скоро мы хотим — для начала — объяснить сам факт существования кристаллических структур такого типа.

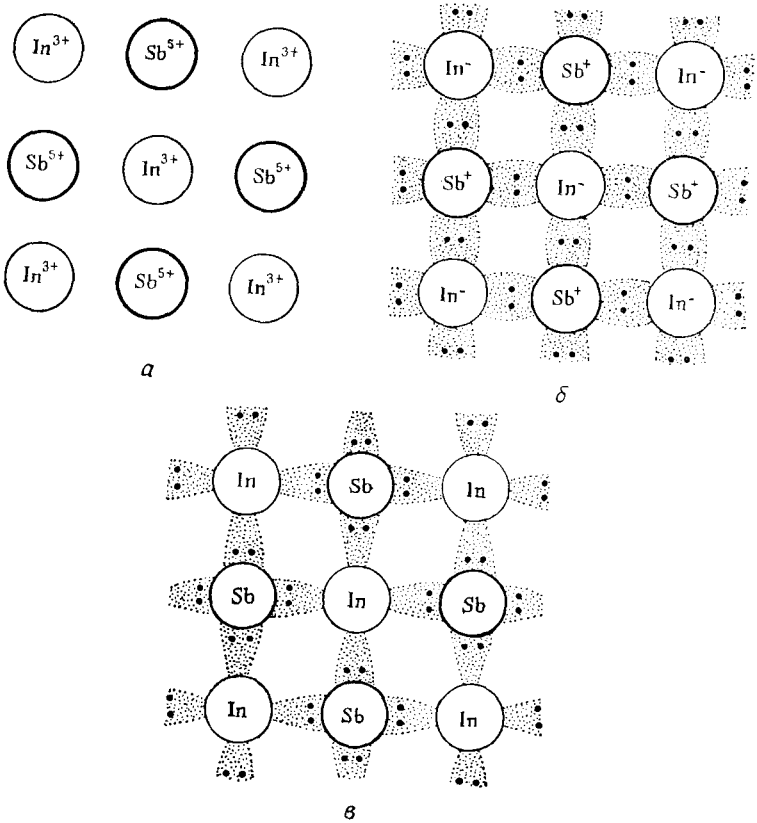


Фиг. 73. Электронная структура Ge (схематически).

Посмотрим теперь, как меняется эта картина при переходе от Ge к InSb. Вспомним, что In и Sb находятся в том же ряду периодической системы, что и Ge, и, следовательно, атомный остаток у них один и тот же. Однако в атоме индия имеется только 3 внешних электрона, а в атоме сурьмы — 5. Соединение InSb также имеет структуру типа алмаза, но теперь In занимает все узлы A, а Sb занимает все узлы B. Расположение ионов схематически показано на фиг. 74, *а*.

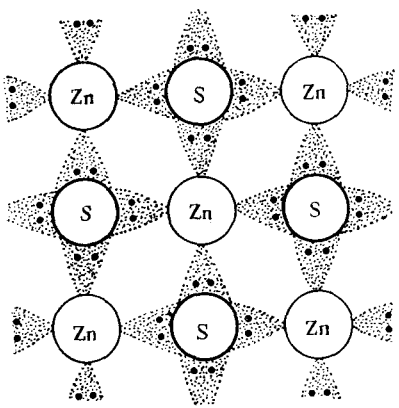
Во многих отношениях оно настолько похоже на структуру Ge, что 8 электронов, приходящихся на атом, можно разместить по тем же «функциям связи», что и в Ge (фиг. 74, *б*). Однако при этом остаются некоторые остаточные заряды: заряд иона Sb не полностью нейтрализован 4 электронами, которые в среднем окружают его. С другой стороны, на атоме In оказывается небольшой избыточный отрицательный заряд. Это обстоятельство легко описать, несколько сжимая электронное облако по направлению от индия к сурьме (фиг. 74, *в*). Возникающее соединение представляет собой полупроводник, зонная структура которого в основном подобна структуре Ge; ширина запрещенной зоны у него, однако, оказывается меньше. Это — типичный представитель *интерметаллических соединений* III и V групп.

Обратимся теперь к соединению ZnS, *составленному* из элементов II и VI групп (атом цинка имеет 2 валентных электрона, а атом серы — 6). Это соединение (фиг. 75) образует кристалл,



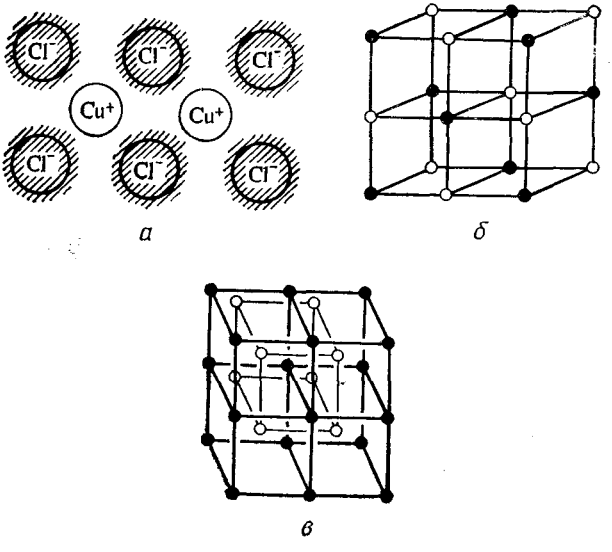
Фиг. 74. Антимонид индия (схематически).

а — голые ионы; — симметричные связи; *в* — электроны связи поляризованы остаточным зарядом ионов.



Фиг. 75. Сульфид цинка (схематически).

в точности подобный InSb (собственно, эта структура обычно называется структурой *цинковой обманки*). Сернистый цинк тоже оказывается полупроводником. Однако теперь электростатическое притяжение электронов к иону S^{6+} даже сильнее, чем в InSb, за счет *электронного сродства*: 8 электронов, на которые влияет этот ион, стремятся еще ближе подойти к нему и образовать заполненную оболочку. При этом ион Zn^{2+} практически освобождается от электронов.



Фиг. 76. *а* — хлористая медь (схематически); *б* — структура NaCl; *в* — структура CsCl.

Этот процесс завершается, например, в соединении CuCl. Атом меди здесь полностью теряет свои электроны, которые идут на образование замкнутой оболочки иона Cl^-. Свободных электронов здесь не остается, и получаются практически независимые ионы Cu^+ и Cl^-. Соединения такого типа кристаллизуются в виде одной из структур, показанных на фиг. 76. Связь теперь не имеет ковалентного характера. Она обусловлена в основном электростатическим притяжением ионов, энергию которого можно было бы рассчитать с помощью методов, изложенных в § 3 гл. 2. Тетраэдрическое расположение ближайших соседей здесь уже не обязательно. Наоборот, главное — разместить как можно больше положительных ионов около отрицательного и наоборот. *Ионные кристаллы* имеют структуры типа NaCl и CsCl.

Возникает тонкий вопрос: имеет ли смысл говорить о «зонной структуре» применительно к валентным электронам в таких кри-

сталлах? Волновые функции валентных электронов сильно локализованы вблизи соответствующих ионов и не характеризуются, подобно блоховским функциям, такими свойствами, которые ответственны за подвижность свободных «дырок» (ср. § 6 гл. 6). Ширина запрещенной зоны была бы, очевидно, чем-то вроде второго потенциала ионизации атома металла. Электроны с энергией возбуждения, превышающей ширину запрещенной зоны, были бы, конечно, гораздо больше похожи на подвижные носители тока в обычной зоне проводимости.

Практически не существует резкой границы между ионными и ковалентными кристаллами. В соединениях III и V или II и VI групп всегда есть некоторая доля ионной связи. С другой стороны, даже ионные кристаллы могут проявлять некоторые полупроводниковые свойства.

Все сказанное еще не исчерпывает классификацию твердых тел. Существуют *молекулярные кристаллы*, в которых строительные блоки представляют собой стабильные нейтральные молекулы, вроде, например, молекулы CH_4. Эти блоки связаны друг с другом силами притяжения Ван-дер-Ваальса. Далее, есть особый класс веществ с *водородной связью*, в которых силы между группами молекул возникают за счет обобществления протона. Свойства таких кристаллов обычно определяются химическими характеристиками отдельных молекул. Исключая особый случай классически простых кристаллов из инертных элементов, вещества с вандерваальсовыми и водородными связями имеют обычно весьма сложную структуру; рассмотрение их выходит за рамки этой книги.

§ 3. Энергия связи

Одна из центральных задач теории твердых тел состоит в том, чтобы показать, почему твердые тела являются твердыми. Иначе говоря, надо показать, что вся куча, например, атомов натрия, помещенных в ящик, будет конденсироваться, образуя кристалл щелочного металла. Эта задача в целом слишком претенциозна, но можно изучать некоторые аспекты энергетики кристаллов. В частности, можно попытаться вычислить энергию связи кристалла, отсчитываемую от некоторого уровня системы изолированных атомов. Результат можно сравнить либо с опытом, либо с энергией других вымышленных твердых тел, состоящих из тех же атомов, но с другой постоянной решетки или с другой структурой.

Например, в слабости сил Ван-дер-Ваальса можно убедиться, замечая, сколь мала энергия связи молекулярных кристаллов — порядка 0,1 *эв* на одну молекулу; энергия связи кристаллов с водородной связью (типичный пример их — лед) обычно несколько больше, например 0,5 *эв* на молекулу. Оба эти типа твердых тел имеют низкую температуру плавления. Металлы — гораздо более

«типичные твердые тела»; энергия связи их лежит между 1 и 5 *эв* на атом. Ионные и ковалентные кристаллы связаны очень сильно: их энергия связи порядка 10 *эв* на атом.

Основные соображения, исходя из которых можно попытаться вычислить энергию связи, ясны из предшествующих глав. Например, в случае ионных кристаллов вычисляют постоянную Маделунга (2.27) для данной структуры и тем самым определяют вклад электростатических сил в энергию связи.

Этот вклад имеет вид

$$\mathscr{E} = -\frac{1}{2} N\alpha \frac{e^2}{a}. \tag{4.1}$$

Очевидно, эти силы стремятся уменьшить постоянную решетки a и сжать кристалл. Им противодействуют силы отталкивания между атомными остатками, описываемые потенциалом вида

$$\phi(R) = B \exp\left(-\frac{R}{\rho}\right); \tag{4.2}$$

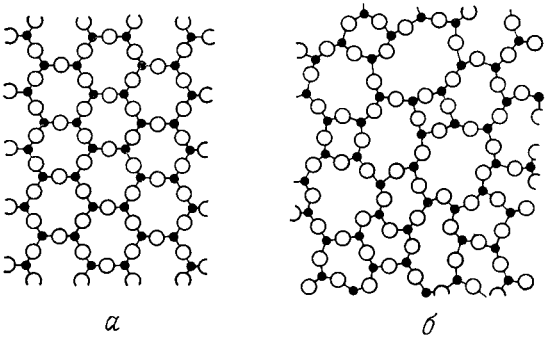
здесь R — расстояние между двумя ионами.

Нетрудно сложить эти выражения и вычислить полную энергию твердого тела как функцию параметра a. Результат можно сравнить с экспериментальными данными для полной энергии связи и сжимаемости твердых тел. К сожалению, параметры B и ρ для данной пары ионов нельзя рассчитать из первых принципов со сколько-нибудь удовлетворительной точностью. Самое большее, что можно сделать, — это получить набор эмпирических значений, более или менее согласующихся с наблюдениями для ряда различных кристаллов, в которые изучаемые ионы входят во всех возможных комбинациях. Такой феноменологический подход можно рассматривать как способ определения характеристических *ионных радиусов* ряда элементов.

Гораздо более трудную задачу представляет вычисление энергии связи ковалентных кристаллов. В принципе эту энергию можно было бы найти, рассчитав закон дисперсии электронов и определив вклад от энергии каждого электронного состояния. Практически, однако, легче доказать, что полная энергия кристалла довольно близка к сумме энергий отдельных ковалентных связей и что спектр колебаний решетки можно найти, рассматривая силы, необходимые для изгиба и (или) растяжения связей. Согласие с опытом в случае алмаза получается отличным. Таким образом, разобравшись в энергетике ковалентной связи, мы уже значительно продвинулись вперед на пути к вычислению энергии связи полупроводников.

Энергия связи ковалентных твердых тел зависит почти исключительно от степени насыщения ковалентных связей. Поэтому структура таких твердых тел не обязательно должна быть строго

упорядоченной. Часто каждый данный атом может иметь правильное число соседей, образующих почти правильную геометрическую конфигурацию, а вся структура в целом может быть при этом лишена дальнего порядка. Например, обычное кварцевое *стекло* представляет собой совокупность атомов, в которой каждый атом кремния лежит в центре тетраэдра, построенного на атомах кислорода, а каждый атом кислорода лежит почти точно на линии, соединяющей атомы кремния (фиг. 77). Хотя такая структура явно устойчива как с химической, так и с динамической точек зрения, неясно, как описать ее энергию связи на языке зонной теории.



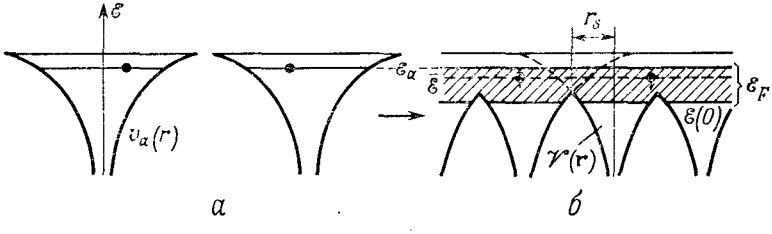
Фиг. 77. Различные структуры из ковалентно связанных атомов.
а — кристалл; *б* — стекло.
Здесь изображен двумерный аналог SiO_2.

Энергия связи металлов имеет гораздо более сложную природу. Как обычно, можно утверждать, что, удаляя электрон из данного атома и делая его свободным, мы увеличиваем неопределенность его координаты. Согласно соотношению неопределенностей Гейзенберга, неопределенность импульса электрона при этом уменьшается. Соответственно понижается средняя кинетическая энергия электронов, и, таким образом, система связывается в единое целое. Тем не менее расчеты полной энергии связи относятся к числу труднейших во всей теории металлов. Существует много разных способов разделить эту задачу на части с тем, чтобы учесть сложные многочастичные эффекты типа, например, корреляции и обмена в электронном газе (см. § 8 гл. 5).

В наиболее простом варианте мы рассмотрим два основных вклада, действующих в противоположных направлениях. Когда атомы сближаются и их волновые функции перекрываются, каждый электрон получает возможность перемещаться в более широкой области пространства, где он в среднем имеет более низкую потенциальную энергию. С другой стороны, при сжатии электрон-

ного газа возрастает энергия Ферми, а с ней и средняя кинетическая энергия электронов. Металлу отвечает такая плотность, при которой соответствующие силы уравновешиваются.

Для иллюстрации этих рассуждений начнем со свободных атомов щелочного металла, например натрия. Каждый атом содержит один валентный электрон, связанный (с наименьшей энергией $\mathscr{E}_a$) в поле атомного потенциала $v_a(r)$. Вне атомного остова этот потенциал имеет кулоновский вид $-e^2/r$. Потенциал кристалла $\mathscr{V}(\mathbf{r})$, действующий на электрон проводимости в твердом металле, описывается, очевидно, гораздо более сложной функцией, нежели



Фиг. 78. Модель Вигнера — Зейтца для расчета энергии связи.
а — одноатомный газ; б — металл.

простая суперпозиция кулоновских потенциалов. Действительно, в потенциал $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ должны давать вклад и все «остальные» электроны проводимости. Предположим, однако, в качестве грубого приближения, что выделенный электрон за счет действия сил электростатического отталкивания временно выгоняет все остальные валентные электроны из той ячейки Вигнера — Зейтца (§ 5 гл. 3), в которой он сам находится. В то же время во всех остальных ячейках кристалла есть электроны, которые делают эти ячейки строго электронейтральными. Другими словами, эффекты перекрытия атомных потенциалов, корреляции электронов и т. д. учитываются выбором потенциала $\mathscr{V}(\mathbf{r})$: мы получаем его равным $v_a(r)$ при $r \leqslant r_s$ в каждой ячейке (фиг. 78).

Очевидно, что на фактической границе атомной сферы такая аппроксимация будет плохой. И все же средняя потенциальная энергия электронов в кристалле окажется существенно пониженной. Говоря точнее, применение метода Вигнера — Зейтца показывает, что дно зоны проводимости $\mathscr{E}(0)$ должно лежать немного ниже энергии барьера между атомами, т. е. на некотором уровне ниже энергии $-e^2/r_s$. Таким образом, уменьшая r_s, мы выигрываем в потенциальной энергии.

Для случая свободного электронного газа расчет вклада, приводящего к отталкиванию, тривиален. В самом деле, из формул § 1 гл. 3 легко усмотреть, что *плотность состояний* (число дозво-

ленных состояний на единичный интервал энергии) дается выражением

$$\mathcal{N}(\mathscr{E}_F) = \frac{3}{2}\frac{n}{\mathscr{E}_F}, \tag{4.3}$$

где n — концентрация электронов, а $\mathscr{E}_F$ — энергия Ферми. Отсюда вытекает, что

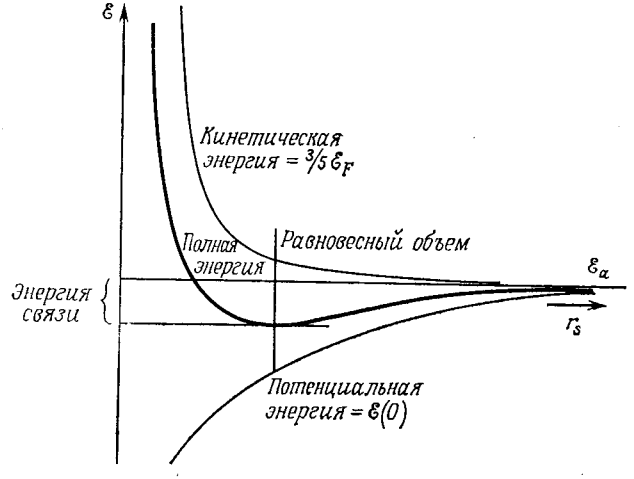
$$N(\mathscr{E}) \sim \mathscr{E}^{1/2}, \tag{4.4}$$

и, следовательно, средняя энергия на один электрон будет

$$\overline{\mathscr{E}}_{\text{kin}} = \frac{3}{5}\mathscr{E}_F. \tag{4.5}$$

Эта величина, очевидно, пропорциональна $1/r_s^2$.

Складывая найденные выше два вклада в полную энергию, как показано на фиг. 79, мы обнаружим минимум при некотором зна-



Фиг. 79. Вклады в энергию связи металлов как функции межатомного расстояния.

чении r_s. Это значение r_s и нужно считать атомным радиусом в реальном металле; оно должно дать нам разумную оценку полной энергии связи. Результаты, получаемые таким грубым путем, дают по крайней мере правильный порядок величины. Это показывает, что общий ход наших рассуждений в принципе правилен.

Интересно заметить, что во всех щелочных металлах энергия связи очень близка к $^2/_5\mathscr{E}_F$. Из этого эмпирического факта и из равенства (4.5) мы заключаем, что уровень Ферми в металле приблизительно совпадает с энергией того уровня изолированного

атома, из которого предположительно возникла зона проводимости. Именно этого и следовало ожидать на основании метода ЛКАО и формул типа (3.30) для зоны, заполненной наполовину. Таким образом можно было бы предложить и другое объяснение энергии связи металлов, связав его со способностью электронов переходить в блоховские состояния парами, причем в каждой паре спины электронов антипараллельны друг другу. При таком переходе электроны не «штрафуются» увеличением их электростатической энергии, что произошло бы в случае отдельных атомных орбит.

Характер сил связи влияет на упругие и пластические свойства твердых тел. Ковалентные кристаллы бывают жесткими и хрупкими, так как направленный характер связей препятствует сдвиговому движению, а также мешает перемещению одного атома вслед за другим, как это имеет место при движении дислокации в решетке. Ионные кристаллы гораздо более пластичны, если они совершенно чистые (обычные кристаллы могут быть и хрупкими из-за наличия внедренных в них дефектов). Электростатические силы — ненаправленные, и потому ионы могут перемещаться с места на место в той мере, в какой этому не мешают их размеры. Металлы оказываются наиболее пластичными: в них возможно свободное перемещение дислокаций. Дело в том, что фермиевская энергия электронного газа уменьшается, если ионы держатся дальше друг от друга. Соответственно энергия связи зависит в основном от плотности упаковки, и система легко приспосабливается к локальным отклонениям от строгой регулярности решетки.

§ 4. Модель жестких зон и плотность состояний

Почему многие металлы существуют в различных фазовых состояниях с разными кристаллическими структурами и с изменением температуры испытывают переход из одной фазы в другую? Энергия, связанная с тепловым возбуждением кристалла, невелика — порядка 0,1 *эв* на атом. Разница в энергиях различных структур должна быть мала. Действительно, в нашем грубом подходе, изложенном выше и основанном на формулах, полученных по методам Вигнера — Зейтца и сильной связи, невозможно установить различие между фазами с разными кристаллическими структурами, но с одинаковыми плотностями. Интересно отметить, что при плавлении плотность металлов существенно не меняется; рассмотренный выше подход настолько нечувствителен к структурным свойствам, что он в равной мере применим к жидкому металлу, который можно рассматривать крайне упрощенно как случайный компактный набор сферических ионов, удерживаемых вместе «клеем» свободных электронов.

Существует, однако, физическое явление, которое позволяет проиллюстрировать принцип, определяющий структурную энергию твердых тел. Рассмотрим следующую таблицу:

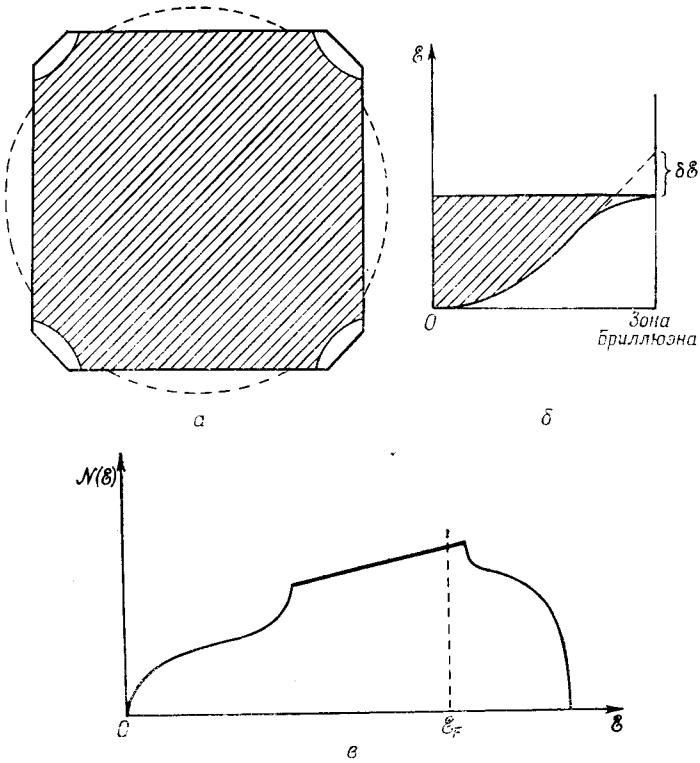
Структура	Объемноцентрированная кубическая	«γ-латунь»	Гексагональная плотная упаковка
Сплавы	$AgZn$ Cu_3Al Cu_5Sn	Ag_5Zn_8 Cu_9Al_4 $Cu_{31}Sn_8$	$AgZn_3$ — Cu_3Sn
$\frac{\text{Электроны}}{\text{Атом}}$	$\frac{3}{2}=1{,}5$	$\frac{21}{13}=1{,}615$	$\frac{7}{4}=1{,}75$

В каждом столбце приведен ряд сплавов с одинаковой структурой основной решетки, причем каждый сплав существует в виде стабильной устойчивой фазы более или менее определенного состава. Что же общего между ними? В нижней строке указано отношение числа валентных электронов к числу атомов в решетке, постоянное для каждого столбца. Так, в Cu_9Al_4 имеется 9 электронов от атомов Cu и по 3 электрона от каждого из 4 атомов Al, что составляет всего 21 электрон на 13 атомов.

Этот пример иллюстрирует *правило Юм-Розери*, часто трактуемое на основе модели *жестких зон* в теории сплавов. В последней полагается, что все валентные электроны составляющих элементов обобществляются, попадая в единую зону почти свободных электронов — примерно такую же, как в обычном чистом металле (см. § 3 гл. 3). Так, например, в гипотетическом сплаве состава $Cu_{31}Sn_8$ оказалось бы по 1,615 электрона на атом.

Допустим теперь, что структура зоны Бриллюэна данного сплава зависит от симметрии основной кристаллической решетки и слабо зависит от природы атомов, занимающих узлы решетки. Тогда оказывается, что для структуры γ-латуни эта зона должна быть таких размеров и такой формы, что она будет как раз касаться сферы, отвечающей свободным электронам. При этом радиус последней таков, что она включает по 1,615 электрона на атом. Поэтому в подобных веществах поверхность Ферми, по-видимому, касается границы зоны на довольно значительной ее части, но, вероятно, не проникает сквозь нее в следующую зону (фиг. 80). Поскольку энергия состояний, находящихся внутри зоны вблизи ее границы, меньше энергии свободных электронов с тем же волновым вектором, возникновение подобной металлической структуры связано с выигрышем в энергии связи. Данное объяснение кристаллической структуры многих чистых металлов и различных фаз сложных сплавов очень изящно и нередко расценивается как

одно из триумфальных достижений электронной теории металлов. К сожалению, имеются определенные возражения против использования модели почти свободных электронов применительно к таким металлам, как Cu, Ag и Au, для которых поверхность Ферми (уже в чистом металле) касается границы зоны (см. § 4 гл. 9). Теоретическое обоснование самой модели жестких зон также



Фиг. 80. *а* — поверхность Ферми касается границы зоны; *б* — энергия понижается по сравнению со случаем свободных электронов; *в* — уровень Ферми проходит вблизи максимума плотности состояний.

подвергается некоторому сомнению (см. § 3 гл. 5), несмотря на убедительные свидетельства в пользу наличия «эффектов границ зоны» в различных частных случаях.

В сущности, мы утверждаем следующее: осуществляется такая структура, при которой уровень Ферми проходит вблизи верхней границы той области энергий, где велика *плотность состояний*. Последняя функция уже была введена ранее [см. (4.3)] для газа свободных электронов. Чтобы вычислить $\mathscr{N}(\mathscr{E})$ для реального

металла, нужно определить величину объема, заключенного между соседними изоэнергетическими поверхностями в зоне Бриллюэна. Это задача в точности того же типа, что и расчет спектральной плотности для колебаний решетки в § 5 гл. 2.

Так же как и там [см. формулы (2.66)—(2.69)], можно написать

$$\mathcal{N}(\mathscr{E}) = \frac{1}{4\pi^3 N\hbar} \int \frac{dS}{|\mathbf{v}_\mathbf{k}|}. \tag{4.6}$$

Мы ввели здесь вектор размерности скорости

$$\mathbf{v}_\mathbf{k} = \frac{1}{\hbar} \nabla_\mathbf{k} \mathscr{E}(\mathbf{k}), \tag{4.7}$$

т. е. градиент энергии в $\mathbf{k}$-пространстве. В формуле (4.6) абсолютная величина этого вектора интегрируется по изоэнергетической поверхности, соответствующей энергии $\mathscr{E}$.

Так как функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, подобно $\nu_\mathbf{q}$, непрерывна в обратном пространстве и периодична с периодом обратной решетки, то теорема Ван Хова в применении к ней остается в силе. Действительно, поскольку функция $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ обычно не имеет кратного корня в центре зоны [область акустических ветвей в случае $\nu_\mathbf{q}$], то среди сингулярностей $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ должны встречаться критические точки всех четырех типов — максимумы, минимумы и седловые точки двух типов.

Вообще говоря, плотность состояний в металлах не слишком сильно отличается от значений ее для свободного электронного газа, за исключением переходных металлов, где узкая d-зона (или зоны) способна вмещать по 10 электронов на атом, так что плотность состояний в d-зоне (или зонах) должна быть значительно выше, чем в обычной s-зоне. Тому имеются подтверждения; существуют также свидетельства в пользу того, что d-электроны дают вклад в энергию связи металла, как и следовало ожидать в такой модели.

§ 5. Статистика Ферми для электронов

До сих пор мы предполагали, что рассматриваемая система электронов находится при нулевой температуре. В соответствии с принципом Паули мы считали, что уровни заполнены последовательно, начиная с самого нижнего, вплоть до уровня Ферми, которому отвечает энергия $\mathscr{E}_F$. Из статистической механики известно, что электроны подчиняются статистике Ферми — Дирака и вероятность заполнения уровня с энергией $\mathscr{E}$ определяется формулой

$$f^0(\mathscr{E}) = \frac{1}{e^{(\mathscr{E}-\zeta)/kT}+1}. \tag{4.8}$$

Здесь ζ — *уровень Ферми*, т. е. химический потенциал, или свободная энергия в расчете на один электрон; в условиях термодинамического равновесия он должен быть постоянен всюду в образце.

Пусть в интервале энергии $d\mathscr{E}$ имеется $\mathscr{N}(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}$ состояний. Тогда, если n есть полная концентрация электронов (число электронов в единице объема кристалла), то должно быть выполнено условие

$$n = \int_0^\infty f^0(\mathscr{E})\,\mathscr{N}(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}. \tag{4.9}$$

Равенства (4.8) и (4.9) определяют уровень Ферми ζ, а тем самым и все распределение.

При абсолютном нуле ситуация тривиальна: нетрудно заметить, что функция $f^0(\mathscr{E})$ равна единице, когда $\mathscr{E} < \zeta$, и обращается в нуль при $\mathscr{E} > \zeta$. Таким образом,

$$n = \int_0^\zeta \mathscr{N}(\mathscr{E})\,d\mathscr{E} = \int_0^{\mathscr{E}_F} \mathscr{N}(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}. \tag{4.10}$$

Это есть просто математическая запись определения уровня Ферми:

$$\zeta = \mathscr{E}_F \text{ при } T = 0. \tag{4.11}$$

Чтобы определить уровень Ферми ζ как функцию температуры T, нужно в принципе знать всю плотность состояний $\mathscr{N}(\mathscr{E})$. Однако в металлах распределение сильно *вырождено*, т. е. $kT \ll \mathscr{E}_F$. В этом случае можно воспользоваться следующим математическим приемом.

Пусть надо вычислить интеграл вида

$$I = \int_0^\infty g(\mathscr{E})\,f^0(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}, \tag{4.12}$$

где $g(\mathscr{E})$ — некоторая функция энергии. Проинтегрируем по частям:

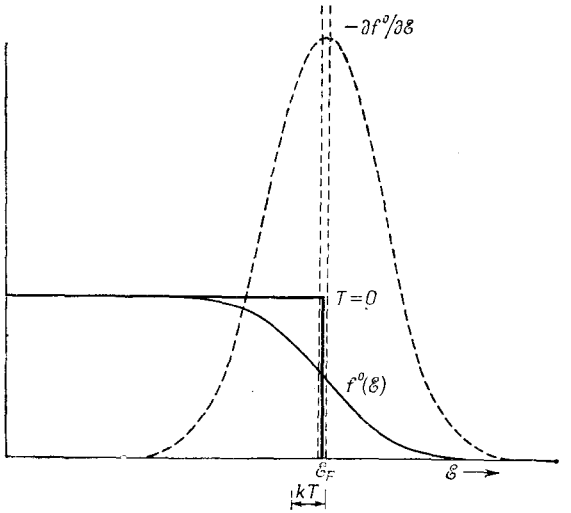
$$I = [G(\mathscr{E})\,f^0(\mathscr{E})]_0^\infty - \int_0^\infty G(\mathscr{E})\,\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\,d\mathscr{E}; \tag{4.13}$$

здесь

$$G(\mathscr{E}) \equiv \int_0^{\mathscr{E}} g(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}. \tag{4.14}$$

Первый член в (4.13) обращается в нуль при подстановке обоих пределов [мы можем считать, что $g(0) = 0$, приняв за начало отсчета энергии достаточно низкое ее значение].

Остающийся интеграл легче вычислить, так как функция $(\partial f^0/\partial \mathscr{E})$ имеет симметричный пик при энергии $\mathscr{E} = \zeta$ — она ведет



Фиг. 81. Функция Ферми — Дирака и ее производная при $T = 0$ и при конечной температуре.

себя подобно δ-функции с пиком шириной kT (фиг. 81). Разложим функцию $G(\mathscr{E})$ в ряд Тейлора около этой точки:

$$G(\mathscr{E}) = G(\zeta) + (\mathscr{E} - \zeta) G'(\zeta) + \frac{1}{2}(\mathscr{E} - \zeta)^2 G''(\zeta) + \ldots \quad (4.15)$$

и подставим это разложение в выражение (4.13). Получим

$$I = G(\zeta) \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) d\mathscr{E} + G'(\zeta) \int_0^\infty (\mathscr{E} - \zeta) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) d\mathscr{E} + \ldots . \quad (4.16)$$

Замечая, что

$$\int_0^\infty \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) d\mathscr{E} = f^0(0) - f^0(\infty) = 1, \quad (4.17)$$

видим, что в первом приближении искомый интеграл равен

$$I \approx G(\zeta) = \int_0^\zeta g(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}. \quad (4.18)$$

Это то значение, которое мы получили бы при $T = 0$.

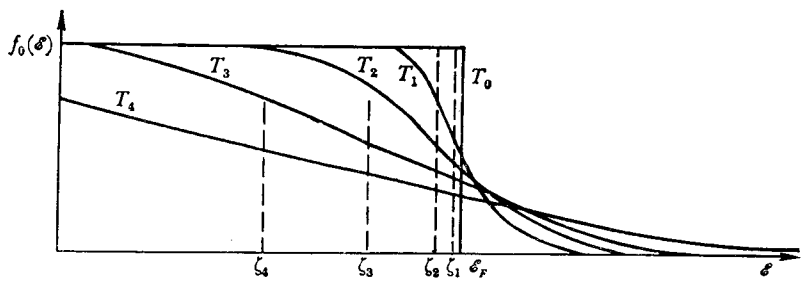
Общий член ряда в правой части равенства (4.16) пропорционален интегралу

$$F_n = \frac{1}{n!}\int_0^\infty (\mathscr{E}-\zeta)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) d\mathscr{E} =$$

$$= \frac{(kT)^n}{n!}\int_0^\infty \left(\frac{\mathscr{E}-\zeta}{kT}\right)^n \frac{\exp\{(\mathscr{E}-\zeta)/kT\}}{[\exp\{(\mathscr{E}-\zeta)/kT\}+1]^2}\, d\left(\frac{\mathscr{E}-\zeta}{kT}\right) =$$

$$= \frac{(kT)^n}{n!}\int_{-\infty}^\infty \frac{z^n\, dz}{(e^z+1)(1+e^{-z})} = \begin{cases} 2c_n (kT)^n & \text{для } n \text{ четных,} \\ 0 & \text{для } n \text{ нечетных.} \end{cases} \qquad (4.19)$$

Здесь коэффициенты c_n легко вычисляются как суммы сходящих-



Фиг. 82. При высоких температурах функция Ферми — Дирака переходит в классическую функцию распределения Больцмана.

ся рядов. Практически редко приходится учитывать члены дальше второго, для которого

$$2c_2 = \frac{1}{6}\pi^2. \qquad (4.20)$$

Таким образом, мы имеем

$$\int_0^\infty g(\mathscr{E})\, f^0(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} \approx \int_0^\zeta g(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \left[\frac{\partial g(\mathscr{E})}{\partial \mathscr{E}}\right]_{\mathscr{E}=\zeta} + \ldots . \qquad (4.21)$$

Например, чтобы вычислить, как изменяется уровень Ферми ζ с температурой (фиг. 82), воспользуемся формулами (4.9) и (4.10). Получим следующее уравнение:

$$\int_0^{\mathscr{E}_F} \mathscr{N}(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \int_0^\infty \mathscr{N}(\mathscr{E})\, f^0(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} =$$

$$= \int_0^\zeta \mathscr{N}(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \left[\frac{\partial \mathscr{N}(\mathscr{E})}{\partial \mathscr{E}}\right]_{\mathscr{E}=\zeta} + \ldots . \qquad (4.22)$$

Как легко проверить дифференцированием по ζ, приближенное решение (4.22) имеет вид

$$\zeta \approx \mathscr{E}_F - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \left[\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}} \ln \mathscr{N}(\mathscr{E})\right]_{\mathscr{E}=\mathscr{E}_F}. \tag{4.23}$$

Отметим, что $\zeta < \mathscr{E}_F$ (кроме случая $T = 0$), но при $kT \ll \mathscr{E}_F$ поправка невелика. Именно так обстоит дело в металлах при обычных температурах. Уровень Ферми ζ должен понижаться с повышением температуры, так как при температурах, превышающих температуру вырождения электронного газа, т. е. при $kT > \mathscr{E}_F$, функция распределения Ферми — Дирака должна переходить в классическую функцию распределения

$$f^0(\mathscr{E}) \sim e^{-\mathscr{E}/kT}. \tag{4.24}$$

Как видно из формулы (4.8), это возможно только для энергий, превышающих ζ. Чтобы последнее условие выполнялось для всех значений энергии в зоне, уровень Ферми ζ должен лежать ниже энергии $\mathscr{E} = 0$.

§ 6. Статистика носителей заряда в полупроводнике

Для полупроводника характерно наличие большой щели в плотности состояний. Фактически область интегрирования по энергии разделена на две: снизу вверх вплоть до значения $\mathscr{E}_v$ — потолка валентной зоны и затем снова вверх от $\mathscr{E}_c$ — дна зоны проводимости. Таким образом, условие, эквивалентное равенствам (4.9) и (4.10), выражается теперь в виде

$$\int_0^{\mathscr{E}_v} \mathscr{N}_v(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \int_0^{\mathscr{E}_v} f^0(\mathscr{E})\, \mathscr{N}_v(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \int_{\mathscr{E}_c}^{\infty} f^0(\mathscr{E})\, \mathscr{N}_c(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}. \tag{4.25}$$

Здесь функции $\mathscr{N}_c(\mathscr{E})$ и $\mathscr{N}_v(\mathscr{E})$ представляют собой плотности состояний в зоне проводимости и валентной зоне соответственно.

Последнее равенство можно переписать еще так:

$$\int_0^{\mathscr{E}_v} \{1 - f^0(\mathscr{E})\}\, \mathscr{N}_v(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \int_{\mathscr{E}_c}^{\infty} f^0(\mathscr{E})\, \mathscr{N}_c(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}. \tag{4.26}$$

Это не означает ничего, кроме того, что число электронов, возбужденных в зону проводимости, равно числу дырок, оставшихся в валентной зоне,

$$n_h = n_e \tag{4.27}$$

Интересно несколько иначе записать статистические распределения в равенстве (4.26). Заметим, что

$$1 - f^0(\mathscr{E} - \zeta) = 1 - \frac{1}{\exp\{(\mathscr{E} - \zeta)/kT\} + 1} =$$

$$= \frac{1}{\exp\{-(\mathscr{E} - \zeta)/kT\} + 1} = f^0(\mathscr{E}_h + \zeta_h), \qquad (4.28)$$

где

$$\mathscr{E}_h + \zeta_h = -(\mathscr{E} - \zeta). \qquad (4.29)$$

Другими словами, вероятность найти дырку на энергетическом уровне $\mathscr{E}$, находящемся на расстоянии $|\mathscr{E} - \zeta|$ *ниже* уровня Ферми для электронов, такова же, как вероятность найти электрон с энергией, которая на $|\mathscr{E} - \zeta|$ *выше* уровня Ферми. Дырки, подобно электронам, подчиняются статистике Ферми — Дирака, но их энергия как бы отсчитывается *в обратном направлении*. Удобно отсчитывать все электронные энергии от уровня $\mathscr{E}_c$ и использовать переменную $\mathscr{E}_e$, равную $\mathscr{E} - \mathscr{E}_c$. Энергии же дырок будем отсчитывать от потолка валентной зоны: $\mathscr{E}_h = -(\mathscr{E} - \mathscr{E}_v)$. Уровень Ферми для электронов расположен при некоторой энергии $\mathscr{E}_e = -\zeta_e$, уровень Ферми для дырок соответствует энергии $\mathscr{E}_h = -\zeta_h$. Тогда равенство (4.26) принимает вид

$$\int_0^\infty f^0(\mathscr{E}_h + \zeta_h)\, \mathscr{N}_v(\mathscr{E}_h)\, d\mathscr{E}_h = \int_0^\infty f^0(\mathscr{E}_e + \zeta_e)\, \mathscr{N}_c(\mathscr{E}_e)\, d\mathscr{E}_e. \qquad (4.30)$$

Величины ζ_e и ζ_h, разумеется, не независимы: они должны соответствовать одному и тому же уровню Ферми всей системы ζ. Поскольку они отсчитываются от значений, отстоящих друг от друга на величину $\mathscr{E}_{\text{gap}}$, мы имеем [1])

$$\zeta_e + \zeta_h = \mathscr{E}_{\text{gap}}. \qquad (4.31)$$

Как мы сейчас покажем, уровень Ферми ζ обычно лежит в области энергетической щели, так что обе величины ζ_e и ζ_h положительны и чаще всего превышают kT (фиг. 83). В этом случае функции Ферми для электронов и дырок практически не отличаются от классических функций распределения в областях энергии, в которых переменные $\mathscr{E}_e$ и $\mathscr{E}_h$ положительны, например

$$f^0(\mathscr{E}_e + \zeta_e) \approx e^{-(\mathscr{E}_e + \zeta_e)/kT}. \qquad (4.32)$$

[1]) По-видимому, здесь удобнее определить величины ζ_e и ζ_h так, чтобы обе они в типичных условиях были положительными.

Это обстоятельство несколько упрощает вычисление интегралов в (4.30). Согласно теореме Ван Хова (§ 5 гл. 2), вблизи дна зоны проводимости плотность состояний должна иметь вид

$$\mathscr{N}_c(\mathscr{E}_e) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mathscr{E}_e^{1/2}. \tag{4.33}$$

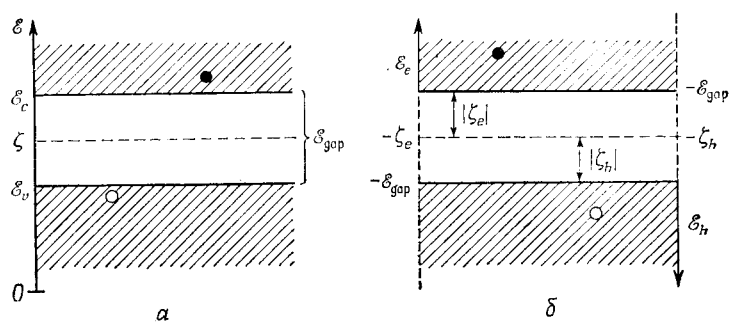
Это есть по существу то же выражение, что и для газа свободных электронов, но с *эффективной массой* m_e. Однако в общем случае последний параметр определяется как

$$m_e = (m_1 m_2 m_3)^{1/3}; \tag{4.34}$$

величины m_1, m_2 и m_3 непосредственно связаны с коэффициентами разложения энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ вблизи ее минимума в $\mathbf{k}$-пространстве,

$$\mathscr{E}_e = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2 k_3^2}{2m_3}, \tag{4.35}$$

причем система координат связана с главными локальными осями. Это утверждение доказывается точно так же, как формула (2.72).



Фиг. 83. *а* — абсолютная энергетическая схема полупроводника; *б* — энергетические схемы для «электронов» и «дырок».

Подставляя выражения (4.32) и (4.33) в уравнение (4.30), мы получаем

$$n_e = \int_0^\infty e^{-(\mathscr{E}_e+\zeta_e)/kT}\frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2me}{\hbar^2}\right)^{3/2}\mathscr{E}_e^{1/2}\,d\mathscr{E}_e =$$

$$= \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2m_e}{\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\zeta_e/kT}(kT)^{3/2}\int_0^\infty e^{-z}z^{1/2}\,dz =$$

$$= 2\left(\frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\zeta_e/kT}. \tag{4.36}$$

В простых моделях энергетических зон, в которых, в частности, пренебрегается спин-орбитальным расщеплением (см. § 11

гл. 3), плотность состояний вблизи потолка валентной зоны описывается формулой того же вида, что и (4.33), и характеризуется аналогичным параметром m_h размерности массы. Поэтому мы получим аналогичную формулу для полного числа «дырок, возбужденных при температуре T»:

$$n_h = 2\left(\frac{m_h kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{-\zeta_h/kT}. \qquad (4.37)$$

Приравнивая величины n_e и n_h и используя равенство (4.31), можно найти каждую из них по отдельности. Перемножая, например, левые и правые части уравнений (4.36) и (4.37)соответственно, получаем величину

$$n_e n_h = 4\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 (m_e m_h)^{3/2} e^{-\mathscr{E}_{\text{gap}}/kT}, \qquad (4\ 38)$$

не зависящую от положения уровня Ферми, так что этот результат справедлив в довольно общих предположениях, лишь бы уровень Ферми оставался внутри энергетической щели. Извлекая квадратный корень из этой величины, находим

$$n_e = n_h = 2\left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} e^{-\mathscr{E}_{\text{gap}}/2kT}. \qquad (4\ 39)$$

Видно, что температурная зависимость концентрации носителей заряда действительно описывается больцмановским множителем, как если бы требовалась энергия $\mathscr{E}_{\text{gap}}/2$ для активации электрона в зону проводимости.

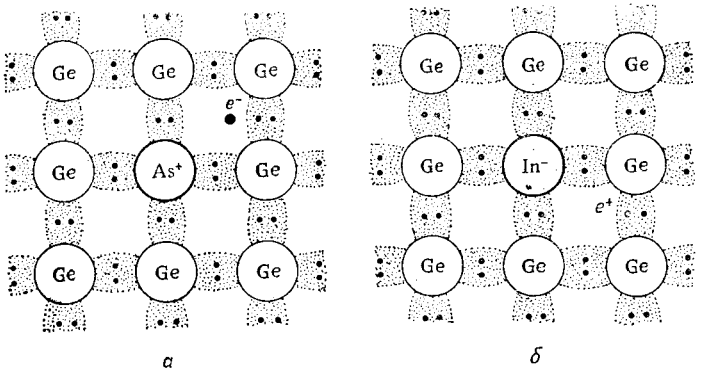
С помощью формул (4.36), (4.37) и (4.39) легко найти величины ζ_e и ζ_h по отдельности. Так как формулы симметричны, очевидно, что уровень Ферми ζ будет лежать в середине энергетической щели, если $m_e = m_h$. Коль скоро $\mathscr{E}_{\text{gap}} \gg kT$, эти формулы справедливы для *собственного полупроводника*, в котором все носители заряда созданы термическим возбуждением.

В нашем изложении мы главным образом ограничиваемся рассмотрением чистых, правильных кристаллов, однако необходимо упомянуть, что в большинстве своем полупроводники не являются совершенно чистыми. Действительно, мы почти всегда используем *легированные* полупроводники, т. е. полупроводники, к которым добавлены примеси. Типичный случай — это *донорная* примесь, например атом As, введенный в качестве примеси замещения в кристалл Ge (фиг. 84). На основании соображений, изложенных в § 2 настоящей главы, очевидно, что это можно сделать, не нарушая структуры связей в решетке, если 5-й электрон As станет свободным и попадет в зону проводимости кристалла. Таким образом, получается образец *n-типа*; мы добавляем некоторое количество электронов, но дырки в валентной зоне не появляются.

Если имеется N_d таких *донорных атомов* в единице объема, то должно выполняться условие

$$n_e - n_h = N_d, \tag{4.40}$$

с помощью которого можно вычислить n_e, n_h, ζ_e и ζ_h как функции температуры T. В частности, если материал сильно легирован путем введения большого числа доноров, то с подавляющим перевесом в нем будут присутствовать электроны. Уровень Ферми в этом случае должен находиться в области энергий, в которой



Фиг. 84. *а* — донор в Ge; *б* — акцептор в Ge.

уровни заполнены этими *основными носителями* заряда, т. е. вблизи дна зоны проводимости. При достаточно сильном легировании плотность этого газа носителей можно довести до величины порядка характерной для металлов, и в этом случае распределение станет вырожденным даже при обычной температуре.

Существуют примеси, которые ведут себя обратным образом. Если ввести в Ge (также в качестве примеси замещения) атом In, обладающий только 3 электронами на атом, то связи окажутся насыщенными не полностью и в валентной зоне останется дырка. Введение такой примеси приводит к образованию образца *p-типа*, и если N_a есть концентрация *акцепторной* примеси, то имеет место равенство

$$n_e - n_h = -N_a. \tag{4.41}$$

В общем случае в кристалле могут присутствовать как доноры, так и акцепторы, так что в *компенсированном* образце

$$n_e - n_h = N_d - N_a. \tag{4.42}$$

Однако эти примесные атомы приводят и к появлению локальных уровней в запрещенной зоне (см. § 4 гл. 6), и соответственно в слу-

чае низких температур, когда на этих уровнях может находиться значительная часть избыточных носителей, статистическая теория становится довольно сложной.

§ 7. Электронная теплоемкость

Электроны в металлах должны вносить некоторый вклад в полную теплоемкость. Чтобы найти его, вычислим среднюю энергию электронов. Воспользуемся формулой (4.21), предполагая, что система электронов сильно вырождена:

$$\bar{\mathscr{E}} = \int \mathscr{E} f^0(\mathscr{E})\, \mathscr{N}(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} =$$

$$= \int_0^{\zeta} \mathscr{E}\mathscr{N}(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \left[\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}}\{\mathscr{E}\mathscr{N}(\mathscr{E})\}\right]_{\mathscr{E}=\zeta} + \ldots . \quad (4.43)$$

Продифференцируем этот результат по температуре, учитывая [ср. (4.22)], что уровень Ферми ζ также зависит от температуры:

$$C_{\text{el}} = \frac{\partial \bar{\mathscr{E}}}{\partial T} = \zeta \mathscr{N}(\zeta)\, \frac{d\zeta}{dT} + \frac{\pi^2}{3} k^2 T \left[\mathscr{N}(\mathscr{E}) + \zeta \frac{\partial \mathscr{N}(\mathscr{E})}{\partial \mathscr{E}}\right]_{\mathscr{E}=\zeta} + O(T^2) =$$

$$= \frac{\pi^2}{3} k^2 T \mathscr{N}(\mathscr{E}_F) + \zeta \mathscr{N}(\zeta) \left[\frac{d\zeta}{dT} + \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{\mathscr{N}(\mathscr{E})} \frac{\partial \mathscr{N}(\mathscr{E})}{\partial \mathscr{E}}\right]_{\mathscr{E}=\zeta} =$$

$$= nk \frac{\pi^2}{3} kT \frac{\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)}{n}. \quad (4.44)$$

Здесь использовано равенство (4.22) и слагаемые порядка T^2 и выше опущены.

Это очень важный результат. Сравним выражение (4.44) с теплоемкостью классического газа частиц, скажем $^3/_2 nk$. В квантовом случае результат намного меньше. Для свободных электронов плотность состояний (4.3) при энергии, равной энергии Ферми, составляет $^3/_2 n/\mathscr{E}_F$, так что

$$\frac{C_{\text{el}}}{C_{\text{class}}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\mathscr{E}_F}. \quad (4.45)$$

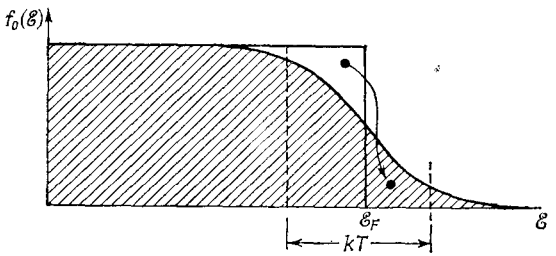
Для обычных металлов при обычных температурах это отношение составляет примерно 1/100. Отсюда ясно, почему теплоемкость металла довольно точно описывается решеточной составляющей (см. § 4 гл. 2) и почему закон Дюлонга и Пти справедлив при высоких температурах.

Отметим также, что теплоемкость C_{el} линейна по T. При очень низких температурах этот линейный член, который обычно записывают в виде

$$C_{\text{el}} = \gamma T, \quad (4.46)$$

можно отделить от решеточного члена, который стремится к нулю быстрее — как T^3. Измерение γ дает непосредственную информацию о величине $\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)$ — плотности состояний на уровне Ферми. Например, для переходных металлов наблюдаются высокие значения γ в соответствии со сказанным в § 4 настоящей главы.

Происхождение линейного хода теплоемкости при низких температурах можно понять следующим образом. Рассмотрим распределение Ферми (фиг. 85). Влияние температуры сводится к возбуждению небольшого числа электронов на более высокие



Фиг. 85. Термическое возбуждение электронов в металле.

уровни. Но этот эффект может быть заметным только в области энергий порядка kT вблизи $\mathscr{E}_F$. Мы можем сказать, что каждый электрон из общего числа, примерно равного $kT\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)$, приобретает энергию порядка kT. Таким образом, полный выигрыш энергии составляет приблизительно

$$\delta\overline{\mathscr{E}} \sim k^2T^2\mathscr{N}(\mathscr{E}_F). \tag{4.47}$$

Это соответствует теплоемкости

$$C_{\text{el}} = \frac{\partial\delta\overline{\mathscr{E}}}{\partial T} \sim 2k^2T\mathscr{N}(\mathscr{E}_F). \tag{4.48}$$

С точностью до численного множителя эта оценка совпадает с прежним результатом (4.44).

Наше рассуждение в сущности сводится к тому, что электроны, расположенные в глубине распределения Ферми, почти «не чувствуют» влияния температуры. Их состояние определяется принципом Паули, который требует, чтобы электроны заполняли все уровни, но не позволяет им вторгаться друг к другу на уровень. Не удивительно поэтому, что электроны, расположенные в глубоких внутренних оболочках ионных остовов, не следует принимать во внимание при вычислении теплоемкости твердого тела, по крайней мере до тех пор, пока температура не станет столь велика, что они смогут возбуждаться термическим путем.

ГЛАВА 5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЭЛЕКТРОНАМИ

«Все это — низкая шутка,
сыгранная с нашей благородной
доверчивостью»,— сказал Сэм.
Норман Линдсей, «Волшебный
пудинг»

§ 1. Формулировка с помощью теории возмущений

Теория электронной структуры в том виде, в каком она была изложена в гл. 3, основана на *одноэлектронной модели*: каждый электрон рассматривается как независимая частица, движущаяся в поле заданного потенциала, и эффектами взаимодействия между электронами проводимости мы пренебрегаем. Известно, однако, что взаимодействие вовсе не мало; одна его часть, дальнодействующая, обусловливает *кулоновские силы* между зарядами, а другую часть составляют так называемые *обменные силы*, связанные с антисимметрией волновых функций.

На первый взгляд можно было бы подумать, что эффекты взаимодействия можно учесть с помощью самосогласованной процедуры Хартри или Хартри — Фока, которая приводит в соответствие атомные потенциалы с распределением заряда валентных электронов (так же как, конечно, и электронов заполненных оболочек ионных остовов). Однако выполнить эту программу последовательным образом отнюдь не легко, и приходится прибегать к тем или иным аппроксимациям. Так, следуя Вигнеру и Зейтцу (см. § 3 гл. 4), иногда предполагают, что электрон, находящийся в данной ячейке, чувствует только потенциал, обусловленный заряженным ионом одной этой ячейки; все остальные ячейки считаются электрически нейтральными.

Поэтому в последние годы большие усилия были затрачены на исследование *задачи многих тел* — задачи о газе электронов, взаимодействующих друг с другом по закону Кулона. В настоящее время основные эффекты, обусловленные взаимодействием, хорошо поняты. Бóльшая часть соответствующей теории изложена весьма сложным формальным языком, однако главные результаты удивительно просты, и их можно получить с помощью элементарных соображений.

Рассмотрим поведение газа свободных электронов под действием некоторого нестационарного возмущения. Пусть на элек-

трон, находящийся в момент времени t в точке $\mathbf{r}$, действует потенциал

$$\delta\mathcal{U}(\mathbf{r}, t) = \mathcal{U}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}e^{i\omega t}e^{\alpha t}. \tag{5.1}$$

Таким образом, мы накладываем на систему возмущение с частотой ω и волновым вектором $\mathbf{q}$, медленно возрастающее с постоянной времени α.

Действуя на состояние с волновой функцией $|\mathbf{k}\rangle = \exp i\{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} + \mathscr{E}(\mathbf{k})\, t/\hbar\}$, возмущение подмешивает к нему другие состояния, так что волновая функция принимает вид

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = |\mathbf{k}\rangle + b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\,|\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle. \tag{5 2}$$

Коэффициенты $b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)$ можно вычислить в первом порядке теории возмущений:

$$b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t) = \frac{\langle \mathbf{k}+\mathbf{q}\,|\,\delta\mathcal{U}\,|\,\mathbf{k}\rangle}{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} = \frac{\mathcal{U}e^{i\omega t}e^{\alpha t}}{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \tag{5 3}$$

Этот результат вытекает непосредственно из нестационарного уравнения Шредингера для функции $\psi_{\mathbf{k}}$, в котором к невозмущенному гамильтониану — оператору кинетической энергии с собственными значениями $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ — добавлена величина (5.1), предполагаемая малой.

Посмотрим теперь, как меняется плотность заряда в результате такого изменения электронных волновых функций. Будем предполагать, что электроны движутся в своеобразном «желе» — в однородной среде положительного заряда. Тогда

$$\begin{aligned}\delta\rho(\mathbf{r}, t) &= e\sum_{\mathbf{k}}\{|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2 - 1\} = \\ &= e\sum_{\mathbf{k}}[\{e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + b^*_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\, e^{-i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}\}\{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \\ &+ b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\, e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}}\} - 1] \approx \\ &\approx e\sum_{\mathbf{k}}\{b_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\, e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + b^*_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(t)\, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\}.\end{aligned} \tag{5.4}$$

Здесь опущен член порядка $|b|^2$, и суммирование проводится по всем заполненным электронным состояниям.

Поскольку величина $\delta\rho$, по определению, вещественна, видно, что волна (5.1) создает возмущения двух типов в распределении заряда: одно распространяется вместе с волной, а другое сдвинуто по фазе на 180° относительно нее. Заметим теперь, что энергия возмущения должна быть вещественна, т. е. к волне (5.1) надо добавить комплексно сопряженное выражение

$$\delta\mathcal{U}^*(\mathbf{r}, t) = \mathcal{U}e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}e^{-i\omega t}e^{\alpha t}. \tag{5.5}$$

Тогда оказывается, что изменение плотности заряда следует за полным возмущением, без добавления каких-либо лишних фурье-компонент, т. е.

$$\delta\rho = e\sum_{\mathbf{k}}\left\{\frac{\mathcal{U}}{\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q})+\hbar\omega-i\hbar\alpha}+\right.$$

$$\left.+\frac{\mathcal{U}}{\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mathscr{E}(\mathbf{k}-\mathbf{q})-\hbar\omega+i\hbar\alpha}\right\}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}e^{i\omega t}e^{\alpha t}+\text{Компл. сопр.} \qquad (5.6)$$

Чтобы несколько обобщить этот результат, введем функцию $f^0(\mathbf{k})$ — вероятность того, что в невозмущенном металле состояние с волновой функцией $|\mathbf{k}\rangle$ заполнено; это может быть, например, функция Ферми — Дирака (4.8). Заменяя переменную суммирования $\mathbf{k}$ во втором члене (5.6) на $\mathbf{k}+\mathbf{q}$, мы можем переписать сумму в следующем виде:

$$\delta\rho = e\mathcal{U}\sum_{\mathbf{k}}\left\{\frac{f^0(\mathbf{k})-f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q})+\hbar\omega-i\hbar\alpha}\right\}e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}e^{i\omega t}e^{\alpha t}+\text{Компл. сопр.}, \qquad (5.7)$$

причем суммирование ведется теперь по всем состояниям $|\mathbf{k}\rangle$, как «заполненным», так и «незаполненным».

Это распределение заряда создает потенциальное поле, действующее на электроны посредством кулоновских сил. Назовем его $\delta\Phi(\mathbf{r}, t)$; согласно уравнению Пуассона, мы имеем

$$\nabla^2(\delta\Phi) = -4\pi e\delta\rho. \qquad (5.8)$$

Можно считать, что $\delta\Phi$ меняется в пространстве и во времени так же, как и $\delta\rho$, т. е.

$$\delta\Phi(\mathbf{r}, t) = \Phi e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}e^{i\omega t}e^{\alpha t}+\text{Компл. сопр.} \qquad (5.9)$$

Комбинируя уравнения (5.7)—(5.9), получаем

$$-q^2\Phi = -4\pi e^2\mathcal{U}\sum_{\mathbf{k}}\frac{f^0(\mathbf{k})-f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q})+\hbar\omega-i\hbar\alpha}, \qquad (5.10)$$

или

$$\Phi = \left\{\frac{4\pi e^2}{q^2}\sum_{\mathbf{k}}\frac{f^0(\mathbf{k})-f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q})+\hbar\omega-i\hbar\alpha}\right\}\mathcal{U}. \qquad (5.11)$$

Такова потенциальная энергия, связанная с перераспределением заряда, обусловленным действием исходного потенциала $\delta\mathcal{U}$. Но сам этот новый потенциал $\delta\Phi$ также нужно рассматривать как возмущение, влияющее на распределение электронов. Чтобы расчет был самосогласованным, начальное возмущение $\delta\mathcal{U}$ уже должно содержать $\delta\Phi$. Иными словами,

$$\delta\mathcal{U}(\mathbf{r}, t) = \delta\mathscr{V}(\mathbf{r}, t) + \delta\Phi(\mathbf{r}, t), \qquad (5.12)$$

где $\delta\mathscr{V}(\mathbf{r}, t)$ есть истинный внешний потенциал, действующий на систему.

Возьмем $\delta\mathscr{V}$ в виде

$$\delta\mathscr{V} = \mathscr{V} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} e^{\alpha t} + \text{Компл. сопр.} \tag{5.13}$$

Тогда равенства (5.12) и (5.11) дают

$$\mathscr{U} = \mathscr{V} + \left\{ \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right\} \mathscr{U}, \tag{5.14}$$

или

$$\mathscr{U} = \frac{\mathscr{V}^0}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)}, \tag{5.15}$$

где

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \equiv 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha} \tag{5.16}$$

(для удобства мы изменили знак знаменателя в сумме).

Иными словами, эффективный потенциал $\mathscr{U}$, действующий на электроны, есть не просто приложенный потенциал $\mathscr{V}$, а эта величина, деленная на *диэлектрическую проницаемость* $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, которая зависит от длины волны и от частоты приложенного возмущения. Этот результат получен выше для единичной фурье-компоненты, но, поскольку на различных стадиях [см., например, (5.2) и (5.4)] мы линеаризовали уравнения, эффекты, происходящие от различных фурье-компонент, можно просто просуммировать. Таким образом, если представить $\delta\mathscr{V}$ в виде интеграла Фурье

$$\delta\mathscr{V}(\mathbf{r}, t) = \int\int \mathscr{V}(\mathbf{q}, \omega) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} \, d\mathbf{q} \, d\omega, \tag{5.17}$$

то эффективный потенциал, действующий на электроны, есть

$$\delta\mathscr{U}(\mathbf{r}, t) = \int\int \frac{\mathscr{V}^0(\mathbf{q}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} e^{i\omega t} \, d\mathbf{q} \, d\omega. \tag{5.18}$$

Выражение (5.16) известно как *формула Линдхарда*. В следующем параграфе этой главы будет показано, что она содержит в зародыше объяснение ряда интересных физических явлений.

§ 2. Экранирование статического поля

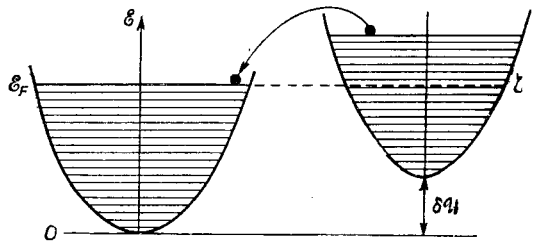
Рассмотрим действие статического возмущения, положив $\omega = 0$. Исследуем сначала вид функции $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ при значениях волнового вектора $\mathbf{q}$ вблизи $\mathbf{q} = 0$. В этом случае в формуле (5.16) можно приближенно взять

$$\mathscr{E}(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx \mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\mathscr{E}(\mathbf{k}), \tag{5.19}$$

и, поскольку функция $f^0(\mathbf{k})$ зависит только от энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$,

$$f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q}) \approx -\mathbf{q}\cdot\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\nabla_{\mathbf{k}}\mathscr{E}(\mathbf{k}). \tag{5.20}$$

Суммирование в (5.16) можно теперь заменить интегрированием (будем помнить, что теперь сумма в принципе распространяется



Фиг. 86. Действие возмущения на распределение Ферми.

на все состояния, заполненные и пустые). В результате получаем

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) \to 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2}\int \frac{\{\mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\mathscr{E}(\mathbf{k})\}}{\{\mathbf{q}\cdot\nabla_{\mathbf{k}}\mathscr{E}(\mathbf{k})\}}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)d\mathbf{k} =$$

$$= 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2}\int\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\mathscr{N}(\mathscr{E})\,d\mathscr{E} = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2}, \tag{5.21}$$

где

$$\lambda^2 = 4\pi e^2 \mathscr{N}(\mathscr{E}_F). \tag{5.22}$$

Здесь использован тот факт, что производная $(-\partial f^0/\partial \mathscr{E})$ зависит только от энергии и, согласно формулам (4.13)—(4.18), представляет собой практически точно δ-функцию от $\mathscr{E} - \mathscr{E}_F$.

Видно, что $\varepsilon \to \infty$ при $q \to 0$. В соответствии с формулой (5.15) это означает, что $\mathscr{U} \to 0$ при $q \to 0$ и фиксированном $\mathscr{V}$. Иными словами, *внешнее поле с большими длинами волн почти полностью экранируется в результате перераспределения электронов.*

Тот же результат можно получить и с помощью более простых соображений в *приближении Томаса — Ферми*. Пусть потенциал возмущения в некоторой точке $\mathbf{r}$ есть $\delta\mathscr{U}$. Тогда функция распределения электронов поднимется на эту величину (фиг. 86) по сравнению со своим значением в той точке, где $\delta\mathscr{U} = 0$. Но это означает, что уровень Ферми ζ изменится, если электроны не станут уходить из этой области. Фактически именно это и должно произойти, ибо величина ζ, будучи химическим потенциалом, должна быть всюду постоянной в объеме.

Если энергия $\delta\mathcal{U}$ невелика, то можно считать, что слой такой толщины срезается с верха распределения, т. е. локальная концентрация электронов изменяется на величину

$$\delta n(\mathbf{r}) = -\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)\,\delta\mathcal{U}(\mathbf{r}). \tag{5.23}$$

Но изменение концентрации соответствует изменению локальной плотности заряда, которое в свою очередь вызывает изменение потенциала $\delta\Phi(\mathbf{r})$. Последняя величина должна удовлетворять уравнению Пуассона

$$\nabla^2(\delta\Phi) = -4\pi e^2\delta n(\mathbf{r}) = 4\pi e^2\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)\,\delta\mathcal{U}(r) = \lambda^2\delta\mathcal{U}. \tag{5.24}$$

Это есть в сущности эквивалент равенства (5.11) — надо лишь произвести здесь преобразование Фурье. Вместо суммы по $\mathbf{k}$ уже стоит величина $\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)$, и мы снова придем к формуле (5.21).

Отметим, что для *классического газа*, например для носителей заряда в полупроводнике, формулу (5.23) надо заменить, как можно доказать, соотношением

$$\delta n(\mathbf{r}) \approx n_0 e^{-\delta\mathcal{U}(\mathbf{r})/kT} - n_0 \approx -\frac{n_0}{kT}\,\delta\mathcal{U}. \tag{5.25}$$

Здесь n_0 — средняя локальная концентрация носителей. Это следует, например, из уравнения (4.32). Мы вновь получаем формулу вида (5.24), но теперь

$$\lambda^2 = \frac{4\pi e^2 n_0}{kT}. \tag{5.26}$$

Плотность состояний для свободного электронного газа можно записать в виде

$$\mathscr{N}(\mathscr{E}_F) = \frac{3}{2}\frac{n}{kT_F}, \tag{5.27}$$

где T_F есть, по определению, *температура Ферми* (т. е. $\mathscr{E}_F/k$). Таким образом, квантовая формула (5.22) для *параметра экранирования* λ эквивалентна классической *формуле Дебая — Хюккеля* (5.26) в предположении, что электроны имеют очень высокую эффективную температуру, примерно равную T_F. Тот же результат (5.26) можно получить и непосредственно, если при выводе выражения (5.21) взять в качестве f^0 функцию распределения Больцмана.

§ 3. Экранированные атомы примеси и нейтральные псевдоатомы

Типичный случай возмущения в твердом теле представляет собой электростатическое поле вокруг заряженной примеси. Заменим, например, один ион в металлической решетке меди ионом цинка (см. фиг. 87). Тогда в точке, где раньше был только единичный заряд, появится заряд $+2\,|e|$. Это можно рассматривать,

как если бы на нейтральном фоне был помещен заряд $+|e|$. Задача состоит в исследовании его влияния на газ свободных электронов.

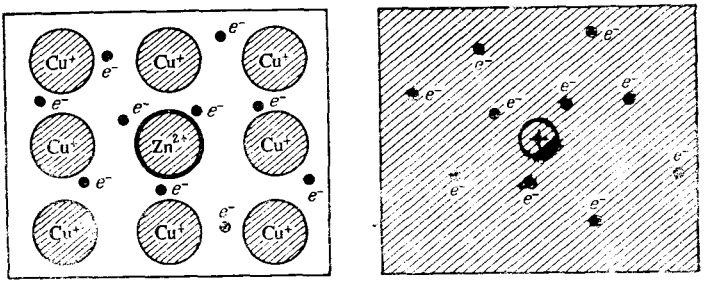
Провести соответствующий расчет проще всего, предположив, что потенциалы $\delta\mathcal{U}$ и $\delta\Phi$ в уравнении (5.24) одинаковы везде, кроме самого центра примеси. Уравнению

$$\nabla^2(\delta\mathcal{U}) = \lambda^2(\delta\mathcal{U}) \tag{5.28}$$

удовлетворяет решение вида

$$\delta\mathcal{U} = \frac{e^2}{r} e^{-\lambda r}, \tag{5.29}$$

выбранное таким образом, чтобы оно вело себя подобно потенциалу точечного заряда вблизи точки $r = 0$. Этот результат типи-



а *б*

Фиг. 87. Двухвалентная примесь в одновалентном металле (*а*) заменяется точечным зарядом в непрерывной однородной среде (*б*).

чен — мы получили *экранированный кулоновский потенциал*, экспоненциально спадающий при удалении от центра с *радиусом экранирования* $1/\lambda$. В соответствии с нашим общим принципом экранирования электроны не «замечают» примеси, находясь на расстоянии нескольких таких радиусов от нее. В металле этот радиус порядка межатомного расстояния, в полупроводнике он намного больше.

Получим теперь этот результат с помощью найденного ранее выражения для диэлектрической проницаемости. «Внешнее» поле $\delta\mathscr{V}(\mathbf{r})$ есть чисто кулоновский потенциал

$$\delta\mathscr{V}(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{r}. \tag{5.30}$$

Хорошо известен фурье-образ этой функции, вычисленный в соответствии с (5.17) в трехмерном ящике единичного объема:

$$\mathscr{V}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2}. \tag{5.31}$$

Отметим, что функция (5.31) имеет сингулярность при $q = 0$, что соответствует бесконечной «области действия» кулоновского потенциала.

Формулы (5.15) и (5.21) дают для экранированного потенциала выражение

$$\mathcal{U}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2(1+\lambda^2/q^2)} = \frac{4\pi e^2}{\lambda^2+q^2}. \tag{5.32}$$

Это есть не что иное, как фурье-образ (5.18) уже известного нам потенциала (5.29). Особенность в $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ при $q \to 0$ сокращается с особенностью в $\mathcal{V}(\mathbf{q})$, что приводит к исчезновению дальнодействующей части голого кулоновского потенциала (5.30).

Этот подход можно использовать также для описания влияния межэлектронного взаимодействия на распределение потенциала в чистом металле. В принципе матричные элементы самосогласованного экранированного потенциала $u_s(\mathbf{r})$, которые потребовались бы нам при расчете зонной структуры в приближении почти свободных электронов (см. § 3 настоящей главы), можно вычислить, разделив соответствующие фурье-компоненты потенциала голого иона, $\mathcal{V}_b(r)$, на диэлектрическую проницаемость [как это и было сделано в формуле (5.18)].

Для реальных глубоких потенциальных ям ионных остовов эта процедура была бы неправомочной. Попробуем, однако, воспользоваться методом псевдопотенциала, сопоставив каждому голому иону модельный псевдопотенциал $w_b(r)$, определенный согласно § 9 гл. 3. При условии, что потенциалы ионных остовов не перекрываются, полный «потенциал» до введения экранирования можно записать в виде суперпозиции ионных псевдопотенциалов:

$$\mathcal{V}_b(\mathbf{r}) = \sum_l w_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \tag{5.33}$$

Согласно формулам (2.86) и (5.18), фурье-компоненты соответствующего самосогласованного потенциала имеют вид

$$\mathcal{U}_s(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \sum_l e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_l} \frac{w_b(\mathbf{K})}{\varepsilon(K, 0)}. \tag{5.34}$$

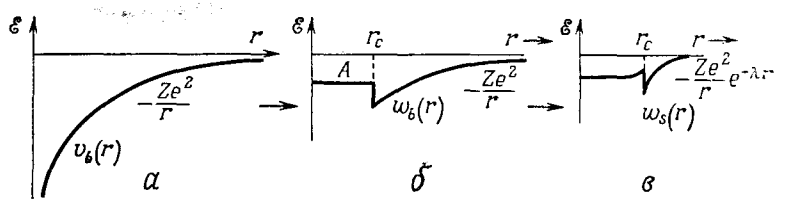
Здесь через $w_b(\mathbf{K})$ обозначена уже фурье-компонента (или матричный элемент) псевдопотенциала w_b. В случае идеальной решетки, когда структурный фактор (2.92) просто отбирает векторы обратной решетки, это выражение дает нам матричные элементы экранированного псевдопотенциала, определяющие коэффициенты Γ в формуле (3.64) в модели почти свободных электронов.

При подходящем выборе структурного фактора выражение (5.34) можно использовать также для оценки матричного элемента, описывающего рассеяние электронов проводимости на искаже-

ниях идеальной кристаллической решетки, например на фононах (см. § 12 гл. 6), или даже рассеяние электронов в жидких металлах. В подобных случаях поучительно переписать выражение (5.34) в координатном пространстве, выполнив обратное преобразование Фурье. При этом получается формула типа (5.33). Действительно, поскольку экранирование рассматривается в линейном приближении, мы можем сначала учесть этот эффект, а потом уже сложить экранированные псевдопотенциалы отдельных центров w_s. Таким путем получаем

$$\mathcal{U}_s(\mathbf{r}) = \sum_l w_s(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l). \tag{5.35}$$

Дело обстоит теперь так, как если бы каждый атомный центр, расположенный в точке $\mathbf{R}_l$, нес на себе экранированный ионный псевдопотенциал $w_s(r)$, фурье-образ которого есть $w_b(\mathbf{K})/\varepsilon(K, 0)$ (см. фиг. 88).

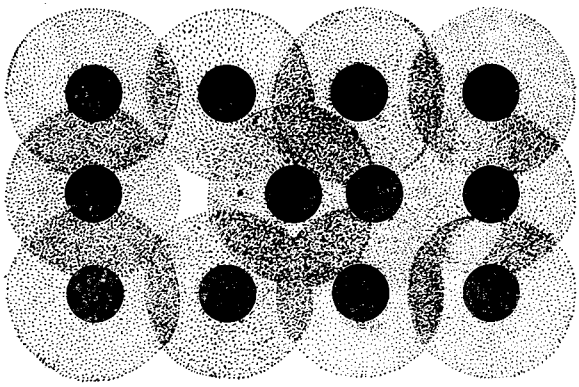


Фиг. 88. *а* — потенциал голого иона; *б* — псевдопотенциал голого иона; *в* — экранированный псевдопотенциал.

Как мы видели, основной эффект экранирования состоит в том, что дальнодействующий кулоновский потенциал преобразуется в экранированный кулоновский, описываемый функцией вида (5.29). С помощью формул (5.7) или (5.23) нетрудно показать, что каждый ион окружен теперь облаком электронного заряда, плотность которого спадает по экспоненте с характерной длиной λ^{-1}. Рассматриваемое с достаточно большого расстояния, это облако должно содержать как раз такой отрицательный заряд, который нейтрализует заряд атомного остова $+Z\,|\,e\,|$. Иначе говоря, мы получили *нейтральный псевдоатом*. Во многих металлических системах его можно рассматривать как единое образование. Например, тепловое смещение иона из своего узла решетки (фиг. 89) приводит к возникновению электрического поля, поляризующего электронный газ и тем самым вызывающего дальнейшее перемещение зарядов; в линейном приближении все эти эффекты учитываются самосогласованным образом, если просто рассматривать сдвиг псевдоатома как целого.

Заметим, однако, что экранирующие облака соседних ионов обязательно должны перекрываться, создавая в межузельном пространстве нечто подобное газу свободных электронов той плот-

ности, которая предполагалась изначально. В истинно «атомной» системе (типа твердого аргона) электроны локализованы на атомных орбиталях, которые при принудительном их сближении испытывают сильное взаимное отталкивание. Экранирующее обла-



Фиг. 89. Нейтральные псевдоатомы.

ко в металле есть не более чем локальное повышение *средней* плотности заряда, порождаемое бесчисленными *делокализованными* состояниями газа электронов проводимости.

Метод, основанный на концепции псевдоатома, представляет собой лишь приближенную процедуру устранения расходимостей, возникающих при рассмотрении голого ионного потенциала глубоко внутри ионного остова и на больших расстояниях от него. Тем не менее применительно к простым металлам этот метод интуитивно представляется вполне надежным и дает «в нулевом приближении» отличные оценки для многих наблюдаемых величин (см. § 12 и 13 гл. 6).

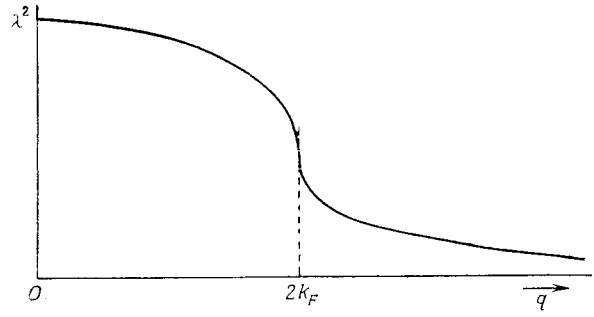
§ 4. Сингулярность экранирования. Эффект Кона

Формула (5.21) для диэлектрической проницаемости справедлива только приближенно. Чтобы исследовать характер экранирования на небольших расстояниях, надо вычислить сумму (5.16) для больших значений $\mathbf{q}$. Результат зависит от конкретного вида изоэнергетических поверхностей $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. В нашем случае для модели свободных электронов при абсолютном нуле температуры расчет несложен и выполняется непосредственным интегрированием по $\mathbf{k}$-пространству. Ответ гласит:

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{n}{{}^2/_3 \mathscr{E}_F} \left\{ \frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right\}, \qquad (5.36)$$

где k_F — радиус сферы Ферми.

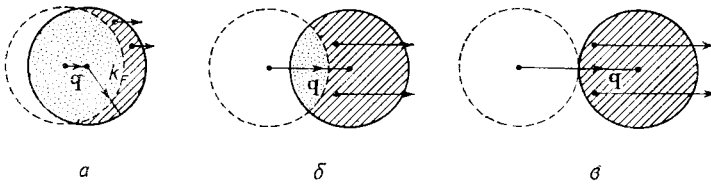
Если представить это выражение формально в виде (5.21), то величина λ окажется функцией q (фиг. 90), которая при $q \to 0$ стремится к значению, определяемому формулой (5.22). *Эффек-*



Фиг. 90. Зависимость параметра экранирования от волнового числа.

тивная длина экранирования, $1/\lambda$, растет с увеличением q: коротковолновые компоненты потенциала экранируются все с бóльшим и бóльшим трудом.

Интересно поведение формулы (5.36) при $q = 2k_F$, когда логарифмический член имеет сингулярность. Это свойство отвечает



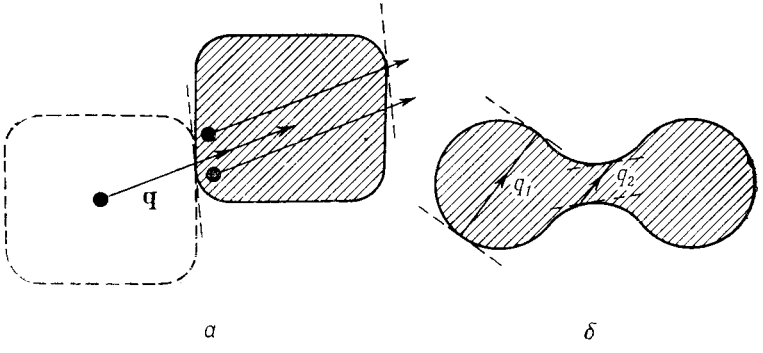
Фиг. 91. Области сферы Ферми, дающие вклад в диэлектрическую проницаемость.

а) малые q; *б*) $q < 2k_F$; *в*) $q = 2k_F$.

некоторому реальному эффекту. Формально происхождение сингулярности объясняется наличием сомножителя $f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q})$ под знаком суммы в (5.16). Как следствие мы должны рассматривать только те значения $\mathbf{k}$, для которых состояние с волновой функцией $|\mathbf{k}\rangle$ заполнено, а состояние $|\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle$ пусто, или наоборот. Для небольших значений q такие состояния принадлежат двум областям на поверхности сферы Ферми (фиг. 91, *а*). С увеличением q эти области постепенно расширяются, так что сумма увеличивается. Наконец достигается такое значение q, при котором вся сфера дает вклад в сумму. Это имеет место, когда

$$q = q_c = 2k_F \tag{5.37}$$

При дальнейшем увеличении q в сумме по $\mathbf{k}$ никаких новых членов больше не появляется, и поэтому функциональная зависимость суммы от q изменяется, несмотря на то что каждый член суммы остается непрерывной функцией $\mathbf{q}$. Однако вклад от последнего небольшого участка сферы, захватываемого непосредственно перед тем, как q достигает значения $2k_F$, невелик, и в результате особенность оказывается не очень сильной. Сама диэлектрическая проницаемость остается непрерывной, но производная $\partial\varepsilon/\partial q$ логарифмически уходит в бесконечность при $q = q_c$. Этот наглядный вывод можно обобщить на случай несферической



Фиг. 92. *а* — аномалия Кона имеет место, когда вектор $\mathbf{q}$ соединяет те точки поверхности Ферми, в которых касательные параллельны друг другу; *б* — возможно существование нескольких значений q_c для заданного направления вектора $\mathbf{q}$.

поверхности Ферми. Любая сумма, построенная по общему принципу (5.16), будет обладать подобной сингулярностью при тех значениях $\mathbf{q}$, при которых суммирование будет распространяться на значения $\mathbf{k}$, лежащие на всей поверхности и только на ней. При фиксированном направлении $\mathbf{q}$ можно ожидать, что величина q_c будет определяться наибольшим в этом направлении расстоянием между точками поверхности. Измерив q_c как функцию направления, мы сможем определить форму поверхности Ферми, хотя (фиг. 92, *б*) для данного направления может оказаться несколько значений q_c, соответствующих как максимумам, так и минимумам «диаметра».

Таково происхождение *эффекта Кона* в спектре колебаний решетки. Фонону с волновым вектором $\mathbf{q}$ соответствует благодаря движению ионов потенциал с фурье-компонентами типа (5.17). Электроны перераспределяются, экранируя это поле. В результате ионы взаимодействуют друг с другом посредством этого

экранированного поля, обратно пропорционального $\varepsilon(\mathbf{q})$. Таким образом, изменяются силы взаимодействия между ионами, и частота колебаний этой моды зависит от $\varepsilon(\mathbf{q})$ (см. § 12 гл. 6). Наличие сингулярности у ε отражается, таким образом, на фононной частоте.

Подобный эффект, по-видимому, должен наблюдаться и для любой другой системы волн, распространяющихся в твердом теле, например для спиновых волн (§ 11 гл. 10), если они взаимодействуют с электронами проводимости. Это позволяет в принципе развить общий метод исследования поверхности Ферми, хотя обнаружение рассматриваемого эффекта может оказаться практически неосуществимым.

§ 5. Правило сумм Фриделя

Наличие сингулярности у функции $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ приводит и к другому интересному следствию. Подставим выражение (5.36) в формулу для экранированного потенциала точечного заряда. Согласно формулам (5.18) и (5.31), мы получим для потенциала на расстоянии r следующее выражение:

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \int \left\{ q^2 + \frac{4\pi e^2 n}{{}^2/_3 \mathscr{E}_F} \left[\frac{1}{2} + \frac{4k_F^2 - q^2}{8k_F q} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| \right] \right\}^{-1} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{q}. \tag{5.38}$$

Без всякого расчета можно проверить, что наличие сингулярности при $q = 2k_F$ приведет к появлению особого вклада в потенциал $\mathcal{U}(\mathbf{r})$. Вместо плавной экспоненциальной функции мы получим потенциал, содержащий добавку, осциллирующую с волновым числом $2k_F$.

Вместо того чтобы явно выводить этот результат из формулы (5.38), мы воспользуемся несколько иным подходом, предложенным Фриделем. Рассмотрим сферически симметричный потенциал $\mathcal{U}(\mathbf{r})$. Известно, что уравнение Шредингера с таким потенциалом имеет решение, которое на больших расстояниях ведет себя следующим образом:

$$\psi_{k,\,l} \sim \frac{1}{r} \sin\left(kr - \frac{1}{2} l\pi + \eta_l\right) P_l(\cos\theta). \tag{5.39}$$

Здесь $P_l(\cos\theta)$ есть обычный полином Лежандра порядка l. В данный момент нас интересует не задача о рассеянии, а стационарное состояние «свободного» электрона, находящегося в поле только потенциала $\mathcal{U}(\mathbf{r})$, источник которого расположен в начале координат.

Существование решений типа (5.39), сдвинутых по фазе на величину η_l по сравнению со случаем $\mathcal{U}(\mathbf{r}) = 0$, составляет отправной пункт *метода парциальных волн*, используемого для решения задач о рассеянии на потенциалах такого вида (ср. § 9 гл. 3). Как известно, функции типа (5.39) можно добавить к плоской волне $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$, изображающей начальное состояние, и вычислить рассеянную часть волны. *Дифференциальное поперечное сечение рассеяния* есть, по определению,

$$\sigma(\theta) = \frac{1}{k^2}\left|\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,e^{i\eta_l}\sin\eta_l P_l(\cos\theta)\right|^2. \tag{5.40}$$

Но вернемся к стационарным состояниям (5.39). Используем эти волновые функции в качестве базисных и будем заполнять соответствующие уровни в порядке увеличения энергии, точно так же как мы поступали ранее с плоскими волнами.* При подсчете числа состояний удобно воспользоваться граничным условием иного типа, а именно простым требованием, чтобы функция $\psi_k = 0$ при $r = R$, как будто мы рассматриваем большую сферу радиуса R, в центре которой находится атом. Следовательно, «разрешенные» значения k должны удовлетворять условию

$$kR - \frac{1}{2}l\pi + \eta_l = \text{Целое число} \times \pi. \tag{5.41}$$

Если бы наша сфера была пустой, так что все сдвиги фаз η_l равнялись бы нулю, то «разрешенные» значения k образовывали бы набор чисел

$$k_n = \left(n + \frac{1}{2}l\right)\frac{\pi}{R}. \tag{5.42}$$

При каждом значении n можно взять, конечно, много различных значений l, и каждому l отвечает $(2l + 1)$ различных волновых функций. Однако можно показать — это следует по существу из общей теоремы о распределении собственных значений, — что *полное число состояний с энергией, меньшей* $\mathcal{E}_F$, т. е. с волновым вектором, меньшим чем k_F, в этой схеме таково же, как и в более привычном случае с кубическим ящиком (см. § 6 гл. 1). Но когда в центре сферы расположен атом, сдвиги фаз η_l отличны от нуля, и потому «разрешенные» значения k не равны k_n, а сдвинуты на величины η_l/R. Заметим теперь, что сдвиг фазы η_l зависит от k. Из фиг. 93 видно, что в новом наборе будет содержаться

$$\frac{\eta_l(k) - \eta_l(k')}{\pi}$$

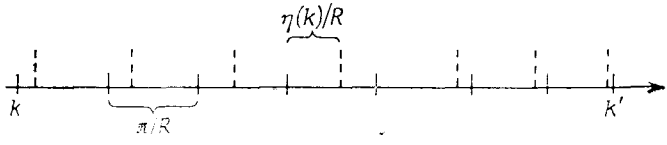
новых разрешенных значений между двумя точками k и k' на оси k.

Сделаем теперь естественное предположение о том, что η_l обращается в нуль при $k = 0$. Полное число электронов, которое требуется, чтобы заполнить все уровни вплоть до прежнего волнового вектора Ферми $k = k_F$, есть

$$Z = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1)\, \eta_l (k_F). \tag{5.43}$$

Здесь принято во внимание, что имеется $(2l + 1)$ состояний с данным l и электрон может находиться в двух различных спиновых состояниях. Мы положили это число электронов равным Z — разности валентностей примеси и металла основной решетки, ибо для нейтрализации заряда примеси требуется именно это число избыточных электронов по соседству с ней.

Равенство (5.43) выражает *правило сумм Фриделя*. Оно основывается на двух общих положениях: электрический заряд примеси должен быть нейтрализован избытком электронов в области конеч-



Фиг. 93.

ных размеров; волновой вектор Ферми k_F на больших расстояниях от примеси должен быть таким же, как в чистом и однородном кристалле.

На использовании формулы (5.43) основан весьма полезный метод расчета поперечного сечения рассеяния на примеси. Выберем некоторую функцию типа экранированного кулоновского потенциала (5.29) и введем в нее подгоночный параметр λ. Вычислим сдвиги фаз и найдем то значение λ, при котором удовлетворяется соотношение (5.43). Определив таким образом окончательно значения сдвигов фаз η_l, мы можем найти затем сечение рассеяния с помощью формулы (5.40). Эта процедура дает весьма удовлетворительные результаты, не очень чувствительные к тому или иному конкретному выбору вида функции $\mathcal{U}(\mathbf{r})$. Этот метод в принципе, несомненно, лучше, чем прямое использование матричных элементов выражения (5.38), скажем, в борновском приближении. Условия применимости последнего обычно не выполняются, так как движение электронов проводимости оказывается слишком медленным.

Однако рассмотрим теперь распределение концентрации электронов, связанное со сдвинутыми по фазе волнами типа (5.39). На больших расстояниях r от атома для плотности избыточного

заряда мы найдем

$$\delta\rho = e\sum_l (2l+1)\int_0^{k_F}\{|\psi_{k,\,l}(\eta_l)|^2 - |\psi_{k,\,l}(0)|^2\}\frac{2R}{\pi}\,dk =$$

$$= \frac{e}{2\pi^2}\sum_l (2l+1)\int_0^{k_F}\left\{\sin^2\left(kr - \frac{1}{2}\,l\pi + \eta_l\right) - \right.$$

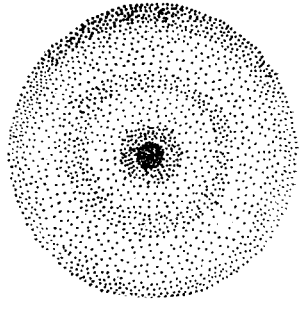
$$\left. - \sin^2\left(kr - \frac{1}{2}\,l\pi\right)\right\}\frac{1}{r^2}\,dk =$$

$$= \frac{e}{2\pi^2}\sum_l (2l+1)\int_0^{k_F}\sin(2kr - l\pi + \eta_l)\sin\eta_l\,\frac{1}{r^3}\,d(kr) \sim$$

$$\sim \frac{e}{2\pi^2}\sum_l (2l+1)(-1)^l \sin\eta_l\,\frac{\cos(2k_F r + \eta_l)}{r^3}. \qquad (5.44)$$

Мы использовали здесь нормировочный множитель $(2\pi R)^{-1/2}$ для волновых функций (5.39) в сфере радиуса R и опустили члены, которые при больших значениях r стремятся к нулю быстрее, чем выписанное под знаком суммы выражение.

Мы получили осциллирующую плотность заряда, соответствующую сингулярности в выражении (5.38). Амплитуда ее стремится к нулю только как $1/r^3$, так что этот эффект не является пренебрежимо малым. Интересно, что по соседству с примесью электроны не просто скучиваются: имеются области, в которых избыточная плотность $\delta\rho$ отрицательна, т. е. электроны оттуда выталкиваются. Это обстоятельство имеет большое значение для понимания явлений, связанных со взаимодействием между примесями и со сдвигом Найта в сплавах (см. § 2 гл. 10).

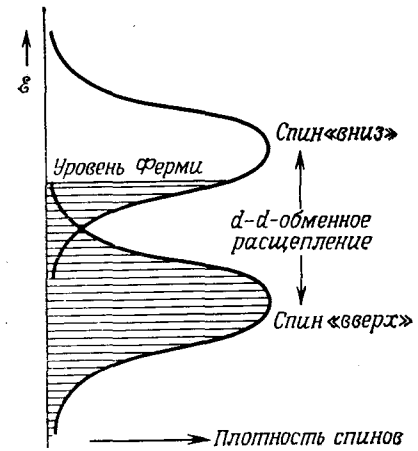


Фиг. 94. Гало заряда вокруг примеси.

Суть дела здесь в том, что локализованный заряд обусловлен не одним или двумя электронами, связанными около примеси. Он создается быстрыми электронами ферми-газа, которые, притягиваясь к примеси, несколько замедляют свое движение возле нее и скапливаются в этой области. Наличие резкой границы электронных длин волн приводит к возникновению эффектов интерференции, в результате чего вокруг рассеивающего центра образуются гало заряда (фиг. 94).

В случае когда в «нормальном» металле растворены атомы *переходного металла*, следует принять во внимание наличие незаполненных d-оболочек. Как мы видели в § 10 гл. 3, d-орбитали сво-

бодного атома приводят к появлению *резонансов* [см. (3.81)]: фазовый сдвиг d-волны быстро проходит через $\pi/2$ в интервале энергии шириной W. Согласно правилу сумм Фриделя (5.43), отсюда следует, что при прохождении узкой полосы энергии вблизи резонанса примесь приобретает заряд до 10 новых электронов. Однако полный заряд примеси должен быть скомпенсирован так, чтобы заряд электронов нейтрализовал заряд ее ядра. Иначе говоря, ион должен содержать примерно столько же «d-электронов», сколько и свободный атом. Это означает, что уровень Ферми в металле-растворителе должен лежать в резонансной области.



Фиг. 95. Резонансы при рассеянии электрона на магнитной примеси, поляризованной «вверх».

Электроны d-оболочки свободного атома всегда магнитно поляризованы: в согласии с правилом Хунда их спины выстраиваются так, чтобы получилось наибольшее значение момента, совместимое с принципом Паули. В атоме марганца, например, все $5d$-электроны могут иметь одну и ту же ориентацию спина. Эта тенденция может сохраниться и после растворения в другом металле — несмотря даже на то, что стационарные атомные уровни уже нельзя характеризовать определенной спиновой поляризацией.

Пусть, например, на примеси имеется избыток электронов со спинами «вверх». Для другого электрона с тем же направлением спина, налетающего на атом, это будет выглядеть как резонансный уровень, лежащий ниже уровня Ферми; к такому атому электрон будет притягиваться (см. фиг. 95). Таким образом, плотность спинов, направленных «вверх», возрастает и устанавливается поляризованное состояние. С другой стороны, для электрона со спином «вниз» d — *d-обменное взаимодействие* повышает энергию резонанса, что ведет к обеднению примеси электронами со спинами «вниз». Окончательный результат должен быть таким, чтобы полный заряд иона оказался скомпенсированным. Все же в подходящем растворителе можно наблюдать и возникновение динамического многоэлектронного магнитного момента. Направление его плавно флуктуирует, а по величине он сравним с моментом свободного атома. Этот процесс позволяет объяснить ряд специфических электрических и магнитных свойств сплавов с малым содержанием переходных металлов (см. § 6 гл. 10).

§ 6. Диэлектрическая проницаемость полупроводника

Макроскопическая диэлектрическая проницаемость металла стремится к бесконечности при $q \to 0$ вследствие того, что металл обладает высокой проводимостью. Этот результат вытекает из формул (5.16) и (5.21). В полупроводнике или изоляторе, однако, проводимость мала; если не учитывать теплового возбуждения носителей заряда, ее можно считать равной нулю. Следовательно, статическая диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ должна оставаться конечной для больших длин волн.

Объясняется это наличием энергетической щели между заполненными и пустыми состояниями. Знаменатель в сумме типа (5.16) из-за этого не исчезает, а остается конечным при $\mathbf{q} = 0$.

Чтобы вычислить $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ для реального полупроводника, нужно задать конкретную модель зонной структуры. Здесь уже нельзя использовать простой расчет § 1 настоящей главы, так как невозмущенные волновые функции $|\mathbf{k}\rangle$ больше не являются просто плоскими волнами. Легко показать, однако, что для того, чтобы получить правильную формулу, достаточно ввести в сумму (5.16) квадрат матричного элемента плоской волны $\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})$. При этом мы получим

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k},\, \mathbf{g}} \frac{|\langle \mathbf{k} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}\rangle|^2 \{f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g})\}}{\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \hbar\omega + i\hbar\alpha}. \tag{5.45}$$

В сумму следует включить и члены, для которых вектор обратной решетки $\mathbf{g} \neq 0$, так как матричный элемент от $\exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})$ между блоховскими функциями, отличающимися по волновому вектору на $\mathbf{q} + \mathbf{g}$, не обращается в нуль. Ситуация здесь по существу такая же, как в теории дифракции, рассматриваемой в § 7 гл. 2.

Мы не будем пытаться точно вычислить сумму в (5.45). Грубое приближение можно получить следующим образом. Воспользуемся схемой приведенных зон. Пусть состояние с волновой функцией $|\mathbf{k}\rangle$ заполнено. Тогда пустые состояния, которые могут «зацепиться» за него в сумме в (5.45), находятся только в следующей зоне. Если волновой вектор $\mathbf{q}$ мал, то функция $|\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{g}\rangle$ описывает состояние, которое находится почти вертикально «над» $|\mathbf{k}\rangle$. Предположим, что энергетический знаменатель одинаков для всех значений $\mathbf{k}$ и равен ширине щели:

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx \mathscr{E}_{\text{gap}}. \tag{5.46}$$

Далее надо вычислить сумму

$$\sum_{\mathbf{g}} |\langle \mathbf{k} | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | \mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}\rangle|^2 \tag{5.47}$$

для любого вектора $\mathbf{k}$. Мы можем воспользоваться следующей теоремой: пусть член, соответствующий кинетической энергии в гамильтониане $\mathscr{H}$, есть $-(\hbar^2/2m)\,\nabla^2$, а собственные функции $\mathscr{H}$ суть $|\,n\,\rangle$ и $|\,s\,\rangle$. Тогда

$$\sum_n (\mathscr{E}_n - \mathscr{E}_s)\,|\langle n\,|e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\,|\,s\rangle|^2 = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \tag{5.48}$$

Доказательство этой теоремы (которая представляет собой обобщение хорошо известного *правила сумм для сил осцилляторов*) следует из разложения среднего значения двойного коммутатора

$$[[\mathscr{H},\, e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}],\, e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}] \tag{5.49}$$

в состоянии $|\,s\,\rangle$.

Если взять в качестве $|\,s\,\rangle$ функцию $|\,\mathbf{k}\,\rangle$ и предположить, как и в (5.46), что для всех существенных в сумме функций $|\,n\,\rangle$

$$\mathscr{E}_n - \mathscr{E}_s = \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx \mathscr{E}_{\text{gap}}, \tag{5.50}$$

то мы получим

$$\sum_{\mathbf{g}} |\langle \mathbf{k}\,|\,e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\,|\,\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}\rangle|^2 \approx \frac{1}{\mathscr{E}_{\text{gap}}}\frac{\hbar^2 q^2}{2m}. \tag{5.51}$$

Подставляя соотношения (5.46) и (5.51) в сумму (5.45) и складывая вклады от каждого из n электронов заполненной зоны (включая и члены, для которых состояние $|\,\mathbf{k}\,\rangle$ пустое, а $|\,\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}\,\rangle$ — заполненное), находим

$$\begin{aligned}\varepsilon(\mathbf{q}, 0) &\approx 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2}\frac{n}{\mathscr{E}_{\text{gap}}}\frac{\hbar^2 q^2}{2m}\frac{2}{\mathscr{E}_{\text{gap}}} = \\ &= 1 + \frac{4\pi n e^2 \hbar^2}{m(\mathscr{E}_{\text{gap}})^2} = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{\mathscr{E}_{\text{gap}}}\right)^2.\end{aligned} \tag{5.52}$$

Здесь введена *плазменная частота*

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi n e^2}{m}\right)^{1/2}. \tag{5.53}$$

Физический смысл этого параметра вскоре прояснится.

Формула (5.52) показывает, что статическая диэлектрическая проницаемость при $q \to 0$ стремится к некоторой постоянной. Последняя должна представлять собой не что иное, как макроскопическую диэлектрическую проницаемость твердого тела. Чем меньше энергетическая щель, тем больше поляризуемость среды, т. е. тем больше величина ε. Конечно, нельзя отождествлять фигурирующую выше величину $\mathscr{E}_{\text{gap}}$ с оптической щелью между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости. Скорее это есть среднее энергетическое расстояние между уровнями, расположенными вертикально друг над другом в приведенной зоне.

Таким образом, электростатическое поле вокруг примеси в полупроводнике экранировано не так, как в металле: просто потенциал становится равным $e^2/\varepsilon r$, где ε — статическая диэлектрическая проницаемость. Поэтому вблизи примеси возможно образование связанных электронных состояний — *примесных уровней*, которые мы еще будем рассматривать в § 4 гл. 6. Конечно, если в среде имеется остаточная концентрация n_0 носителей заряда, то мы можем классическим способом [по формулам Дебая — Хюккеля (5.26) и (5.29)] определить, как экранируется примесь на больших расстояниях.

§ 7. Плазменные колебания

Рассмотрим теперь нестационарные эффекты, когда частота ω «внешнего» возмущающего поля отлична от нуля. При этом возникает несколько важных явлений. Прежде всего бросается в глаза случай, когда в выражениях (5.16) или (5.45) величина $\hbar\omega$ совпадает с разностью энергий для какой-нибудь пары состояний, связанных возмущением, т. е. когда при некотором значении $\mathbf{k}$, относящемся к заполненным уровням, выполняется равенство

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}) = \hbar\omega. \tag{5.54}$$

В этом случае функция $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ имеет сингулярность; точнее, мнимая часть $i\hbar\alpha$ становится доминирующей. Это соответствует просто *оптическому поглощению* (или испусканию) электронами с переходом электрона из состояния с волновой функцией $|\mathbf{k}\rangle$ в состояние $|\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}\rangle$. Это называется *одночастичным возбуждением* системы. К подобным эффектам мы вернемся в § 5 гл. 8.

Допустим теперь, однако, что величина $\hbar\omega$ велика — намного больше любой энергетической разности в знаменателе выражения (5.16). Фигурирующую там сумму можно преобразовать к виду

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{2f^0(\mathbf{k})\{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q})\}}{(\hbar\omega)^2 - \{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q})\}^2}. \tag{5.55}$$

При этом в качестве знаменателя можно взять просто $(\hbar\omega)^2$, а числитель разложить по степеням $\mathbf{q}$. Первые члены исчезают, и мы находим

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^0(\mathbf{k})}{(\hbar\omega)^2} \left(-q^2 \frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial k^2}\right) =$$

$$= 1 - \frac{4\pi n e^2 \hbar^2}{\hbar^2 \omega^2 m} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \tag{5.56}$$

где ω_p — плазменная частота, определенная по формуле (5.53).

Этот результат получен для случая свободных электронов. К нему же можно прийти и с помощью выражения (5.45), если последнее переписать в виде

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{g}} \frac{2f^0(\mathbf{k}) \,|\langle \mathbf{k} \,|\, e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \,|\, \mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}\rangle|^2 \{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g})\}}{(\hbar\omega)^2 - \{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g})\}^2}. \tag{5.57}$$

Если можно приближенно считать знаменатель постоянным, т. е. если выполняется условие

$$\hbar\omega \gg \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}) \tag{5.58}$$

для всех занятых $\mathbf{k}$ и для всех $\mathbf{g}$, которым соответствуют заметные матричные элементы, то при суммировании по $\mathbf{g}$ можно воспользоваться правилом сумм (5.48). В итоге получается величина $(4\pi e^2/m\omega^2)$ для каждого из n электронов в заполненных состояниях.

Из формулы (5.56) видно, что $\varepsilon \to 0$, когда $\omega \to \omega_p$. Но при $\varepsilon = 0$ мы имеем, согласно (5.15),

$$\mathscr{U} = \frac{\mathscr{V}^0}{\varepsilon} \to \infty. \tag{5.59}$$

Другими словами, бесконечно малое «внешнее поле» $\mathscr{V}$ вызывает большое эффективное поле $\mathscr{U}$ — система самовозбуждается. Частота ω_p соответствует собственным колебаниям электронного газа, называемым *плазменными колебаниями*.

Этот результат можно получить и с помощью элементарных соображений. Пусть электроны, концентрация которых есть n, сдвинуты как целое на расстояние $\mathbf{x}$ по отношению к закрепленному фону положительного заряда решетки. При этом возникнет поляризация

$$\mathbf{P} = ne\mathbf{x}, \tag{5.60}$$

которая в свою очередь вызовет электрическое поле

$$\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}. \tag{5.61}$$

Следовательно, уравнение движения каждого заряда будет иметь вид

$$m\ddot{\mathbf{x}} = e\mathbf{E} = -4\pi ne^2\mathbf{x}. \tag{5.62}$$

Очевидно, решение (5.62) описывает простое гармоническое колебание с частотой ω_p.

Плазменная частота соответствует довольно большой энергии, порядка 10—20 *эв*, поэтому такие колебания не возбуждаются при тепловых энергиях. Но если исследовать прохождение быстрых электронов сквозь тонкие металлические пленки, то окажется,

что наблюдаемые энергетические потери соответствуют возбуждению одного или нескольких квантов этих колебаний. Интересно отметить, что даже в полупроводнике плазменная частота ω_p зависит только от полной концентрации электронов в валентной зоне [1]). Объясняется это тем, что условие (5.58) выполняется, когда плазменная энергия заметно превышает разность энергий между зоной проводимости и валентной зоной, т. е. величину, обычно несколько меньшую 5 *эв*. С другой стороны, электроны ионных остатков, будучи слишком сильно связаны, не дают никакого вклада. Разность энергий между этими уровнями и зоной проводимости значительно превышает $\hbar\omega_p$.

Можно найти и высшие члены разложения $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ в ряд по степеням q. При этом можно найти то значение ω, зависящее от $\mathbf{q}$, при котором ε обращается в нуль. Для свободных электронов результат таков:

$$\omega(q) = \omega_p\left[1 + \frac{3}{10}\frac{q^2 v_F^2}{\omega_p^2} + \ldots\right], \tag{5.63}$$

где v_F есть скорость электрона на поверхности Ферми. Таким образом, могут существовать плазменные колебания с различными длинами волн; кванты этих колебаний можно назвать *плазмонами*. Однако закон дисперсии (5.63) показывает, что частота не очень сильно зависит от q; плазмоны представляют собой в основном локализованные колебания, лишь медленно перемещающиеся в среде.

Строго говоря, величина $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ является комплексной, и выражения (5.55) и (5.57) определяют ее вещественную часть (в предположении, что α мало). Мнимая часть дается выражением

$$\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi^2 e^2}{q^2}\sum_{\mathbf{k}}\{f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q})\}\,\delta\{\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \hbar\omega\}, \tag{5.64}$$

где δ-функция появляется при интегрировании в (5.16) из-за наличия полюса вблизи вещественной оси при

$$\hbar\omega = \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}). \tag{5.65}$$

Выражение в правой части (5.64) обладает тем интересным свойством, что оно обращается в нуль, когда

$$\omega \geqslant qv_F, \tag{5.66}$$

[1]) Помимо рассматриваемых здесь, в полупроводнике возможны еще плазменные колебания значительно меньшей частоты. В них участвуют только носители заряда — электроны проводимости и дырки; валентные же электроны, равно как и электроны более глубоких оболочек, образуют «фон», влияние которого проявляется в замене истинной массы на эффективную и в появлении множителя ε в знаменателе ω_p^2 (ε — диэлектрическая проницаемость решетки).— *Прим. ред.*

т. е. когда частота ω слишком велика для того, чтобы выбить одну частицу из фермиевской сферы посредством одного лишь изменения ее волнового вектора на величину $\mathbf{q}$. Отсюда явствует, что плазменные колебания с частотой, превышающей только что указанную, не могут быстро затухнуть.

Другое интересное явление, связанное с плазменными колебаниями, можно предсказать с помощью формулы (5.56) для $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Если эта формула действительно дает высокочастотную диэлектрическую проницаемость металла (для длинных волн), то *комплексный показатель преломления* N данной среды будет выражаться формулой

$$\mathsf{N}^2 = \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \tag{5.67}$$

Если $\omega < \omega_p$, то величина ε отрицательна, и показатель преломления N является чисто мнимым. Это приводит к *полному отражению* света. Но если $\omega > \omega_p$ и диэлектрическая проницаемость ε положительна, то показатель преломления N оказывается вещественным — металл становится *прозрачным* при освещении, нормальном к его поверхности. Этот вывод несколько изменяется при учете рассеяния электронов (см. § 6 гл. 8), однако явление *ультрафиолетовой прозрачности* щелочных металлов наблюдается на опыте.

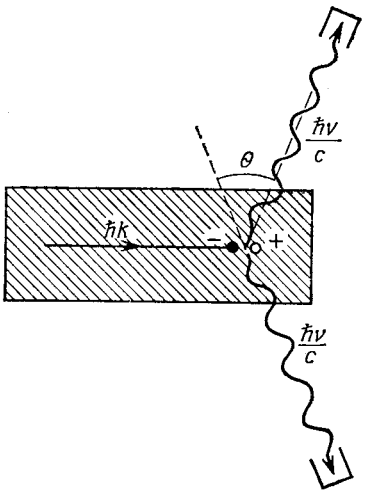
§ 8. Квазичастицы и энергия сцепления

Приведенный выше расчет, основанный на рассмотрении диэлектрической проницаемости, является, конечно, только приближенным. Наиболее существенные предположения были сформулированы в § 1 настоящей главы, где мы допустили, что каждую фурье-компоненту потенциала можно рассматривать по отдельности. Этот формальный прием известен как *приближение хаотических фаз*, и им приходится пользоваться почти во всех более глубоких исследованиях.

Мы не будем входить в рассмотрение этих более сложных теорий и ограничимся лишь некоторыми общими замечаниями. Оказывается, что сильное дальнее взаимодействие между электронами, связанное с кулоновским потенциалом, можно свести к экранированному взаимодействию типа (5.29). Электроны не только одевают облаком заряда атомы примеси, экранируя их поле на больших расстояниях, но и каждый электрон также несет на себе, так сказать, собственное облако заряда — фактически «положительное» облако, соответствующее эффективному выталкиванию «других» электронов из соседних областей пространства.

Напротив, *позитрон*, движущийся сквозь кристалл, притягивает к себе «отрицательное» облако заряда электронов. Иначе

говоря, вероятность обнаружить электрон вблизи позитрона повышается. По этой причине скорость *аннигиляции позитрона* в металле оказывается несколько больше, чем она была бы в невозмущенном однородном электронном газе. Все же многочастичные эффекты не приводят к сколько-нибудь серьезному изменению угловой корреляции между направлениями распространения двух γ-квантов, испускаемых в процессе аннигиляции. Поскольку считается, что к моменту аннигиляции позитрон в решетке останавливается, любое отступление от эмиссии γ-квантов в противоположных направлениях должно быть обусловлено конечным значением импульса, поставляемого аннигилирующим электроном (фиг. 96). Распределение γ-квантов по значениям угла θ позволяет, следовательно, измерить распределение электронов проводимости по импульсам. Это может оказаться полезным при проверке теорий электронной структуры металлов и сплавов.



Фиг. 96. Сохранение импульса при аннигиляции позитрона и электрона.

Строго говоря, для корректного описания электрона с его собственным облаком положительного заряда нужно использовать волновую функцию очень сложного вида. Однако это образование несет заряд электрона e и в этом весьма сходно с частицей. Влияние «других» электронов сводится к модификации связи между энергией и волновым вектором этого квантового состояния. Например, можно получить равенство [1])

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \tag{5.68}$$

где величина m^* вовсе не равна обычной массе свободного электрона m. Оказывается, что эти *квазичастицы* вполне стабильны, когда энергия их близка к уровню Ферми, но затухают и стремятся распасться при удалении от поверхности Ферми. Этот факт очень важен для формального обоснования кинетической теории и представления о поверхности Ферми.

Описание системы с помощью представления о квазичастицах по существу дает нам картину спектра *элементарных возбуждений*

[1]) Строго говоря, взаимодействие между электронами меняет вид закона дисперсии (см., например, [1]).— *Прим. ред.*

электронного газа. Не будучи в состоянии точно рассчитать этот спектр для реального металла, мы все же можем дать вполне удовлетворительные оценки характеристик электронного газа соответствующей плотности в рамках модели «желе» (см. § 1 настоящей главы). При этом энергия основного состояния в названной модели дает нам определенные сведения и относительно энергии связи металла (см. § 3 гл. 4). Грубую аппроксимацию Вигнера и Зейтца о том, что электрон вытесняет все другие электроны проводимости из ячейки, в которую он попадает, можно заменить прямым расчетом электростатического взаимодействия между электроном и экранирующим его облаком; это дает значительно лучшую оценку эффектов *электронной корреляции* в теории металлической связи.

Равным образом следует ожидать, что энергия взаимодействия между двумя квазичастицами будет очень невелика — примерно такой, как если бы кулоновский потенциал был экранирован. Таким образом, наша система отвечает условиям применимости развитой Ландау *модели ферми-жидкости*. В этой модели наинизшим энергетическим уровням системы отвечает возбуждение одной или нескольких квазичастиц в более высокие энергетические состояния — в точности так же, как и в газе *невзаимодействующих* фермионов при очень низкой температуре. Однако с ростом числа частиц, возбужденных выше уровня Ферми, мы должны учитывать и эффекты взаимодействия между ними. Эти эффекты описываются добавочным энергетическим слагаемым вида

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\,\sigma;\,\mathbf{k}',\,\sigma'} f(\mathbf{k}, \sigma; \mathbf{k}', \sigma')\, \delta n(\mathbf{k}, \sigma)\, \delta n(\mathbf{k}', \sigma'). \qquad (5.69)$$

Здесь $\delta n(\mathbf{k}, \sigma)$ есть изменение числа заполнения квазичастичного состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ и спином σ при переходе системы из основного состояния в данное возбужденное.

Параметры, используемые в модели Ландау, определяют спектр газа электронов проводимости, а тем самым и такие его свойства, как, например, электронную теплоемкость (см. § 7 гл. 4). Важная особенность функции взаимодействия $f(\mathbf{k}, \sigma; \mathbf{k}', \sigma')$, фигурирующей в правой части (5.69), состоит в том, что она зависит от взаимной ориентации спинов двух электронов. При обычных металлических плотностях это *обменное* взаимодействие делает параллельную ориентацию спинов более выгодной. Суть дела состоит здесь в том, что в силу принципа Паули два электрона с одинаковыми спинами не могут находиться в одной и той же точке пространства. Это обстоятельство усиливает роль корреляции и несколько ослабляет потенциальную энергию взаимного электростатического отталкивания электронов. Этот эффект невелик, но он несомненно играет важную роль в теории магнитных свойств металлов (см. § 2—5 гл. 10).

§ 9. Переход Мотта

Другой качественный эффект, обусловленный по существу силами взаимодействия между электронами, не часто наблюдается на опыте, но он важен принципиально. Предположим, что мы медленно сближаем большое число атомов водорода (или атомов Na, или произвольную совокупность атомов с нечетным числом электронов в элементарной ячейке). Согласно принципам, сформулированным в § 1 гл. 4, электронные волновые функции каждого атома будут перекрываться, будут образовываться зоны, и твердое тело непременно должно стать проводником. Это должно произойти, казалось бы, независимо от того, сколь далеко друг от друга находятся атомы.

В этот парадоксальный результат трудно поверить. И фактически, по-видимому, дело обстоит не так. Формальная эквивалентность, скажем, набора локализованных атомных функций $\phi_a(\mathbf{r}-\boldsymbol{l})$ набору блоховских функций $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, предполагавшаяся в § 4 гл. 3, справедлива только в пренебрежении принципом Паули и взаимодействием между электронами. Если имеется по *два* электрона на атом, то детерминант, составленный из волновых функций всех состояний $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в заполненной зоне, совпадает с детерминантом, составленным из всех локализованных атомных функций [1]), $\phi_a(\mathbf{r}-\boldsymbol{l})$. Если, однако, на атом приходится только по одному электрону, то детерминанты, составленные из блоховских функций наполовину заполненной зоны и из локализованных атомных функций, отнюдь не одинаковы. Первому из них соответствует размещение двух электронов на некоторых атомах, в то время как некоторые атомы остаются почти пустыми, а такое распределение заряда может дать большой положительный вклад в полную кулоновскую энергию системы. Поэтому набор локализованных функций может оказаться лучшей пробной волновой функцией системы, нежели набор нелокализованных функций Блоха. Волновая функция первого типа соответствует изолятору, тогда как вторая описывает проводник.

Чтобы установить различие между этими случаями, можно воспользоваться следующими соображениями. Пусть мы вывели один электрон из некоторой совокупности локализованных состояний. При этом останется пустой ион, т. е. положительный заряд. Электрон будет притягиваться к нему и может даже попасть в связанное состояние, так что фактически он не сможет свободно двигаться по кристаллу и давать вклад в ток. Но теперь предположим, что имеется уже ряд таких электронов. Они будут стремиться

[1]) Строго говоря, здесь следовало бы рассматривать функции Ваннье (см. § 2 гл. 6). Однако рассуждение не меняется, если предположить, что приближение сильной связи справедливо, когда атомы находятся на больших расстояниях друг от друга.

заэкранировать заряд иона, потенциал которого можно взять в виде, аналогичном (5.29):

$$-\frac{e^2}{r}e^{-\lambda r}. \tag{5.70}$$

Если концентрация электронов, оторванных от ионов, есть n, то, согласно формуле (5.22),

$$\lambda^2 = \frac{4me^2n^{1/3}}{\hbar^2} \tag{5.71}$$

[с учетом (3.3), (3.4) и (4.3)].

Обычное кулоновское поле способно захватить электрон в связанное состояние. Низшему состоянию — основному состоянию атома водорода — соответствует радиус

$$a_H = \frac{\hbar^2}{me^2}. \tag{5.72}$$

Если длина экранирования $1/\lambda$ меньше, чем a_H, то даже это связанное состояние не сможет образоваться. Таким образом, чтобы ионизованный атом был способен вновь захватить оторванный от него электрон, должно выполняться условие

$$\lambda < a_H^{-1},$$

т. е.

$$n^{-1/3} > 4a_H. \tag{5.73}$$

Если среднее расстояние между атомами в нашем случае превышает четыре атомных радиуса, то металлическое состояние неустойчиво и система должна стать изолятором. Более того, этот эффект имеет коллективный характер: каждый лишний свободный электрон помогает освободиться остальным. Даже если мы не точно нашли число 4 в неравенстве (5.73), все равно кажется весьма вероятным, что переход будет принципиально очень резким. Сближая наши атомы водорода или Na, мы увидели бы, что эта система внезапно превратилась из изолятора в металл с определенным межатомным расстоянием.

Переход Мотта наблюдали в некоторых окислах, которые скачкообразно превращаются в проводники по достижении некоторой температуры. Эти представления можно применить также к примесным центрам в полупроводнике — надо лишь модифицировать величину a_H [1]), умножив ее на макроскопическую диэлектрическую проницаемость (как в § 5 настоящей главы) полупроводника (см. § 4 гл. 6).

Все изложенное по существу тесно связано с *гипотезой Вигнера* о том, что при малой концентрации электронный газ будет «кри-

[1]) При этом m обозначает эффективную массу.— *Прим. ред.*

сталлизоваться». Пусть r_0 есть средний радиус сферы, занимаемой одним электроном, т. е.

$$\frac{4}{3}\pi r_0^3 = \frac{1}{n}. \tag{5.74}$$

Потенциальная энергия электрона из-за наличия в этой сфере фона положительного размазанного заряда будет по порядку величины равна

$$-\frac{e^2}{2r_0}. \tag{5.75}$$

С другой стороны, поскольку движение электрона ограничено областью пространства внутри выбранной сферы, он будет обладать энергией нулевых колебаний

$$\frac{\hbar^2}{mr_0^2}. \tag{5.76}$$

Таким образом, потенциальная энергия начнет перевешивать при

$$\frac{e^2}{2r_0} \sim \frac{\hbar^2}{mr_0^2},$$

т. е. когда

$$r_0 \geqslant 2a_H. \tag{5.77}$$

Численный множитель здесь, как и в неравенстве (5.73), не следует принимать всерьез; отнюдь не ясно также, при каких условиях подобный переход вообще может наблюдаться. Тем не менее важно ясно отдавать себе отчет в ограниченном характере применимости простой зонной теории, изложенной в гл. 4, равно как и простой теории корреляции электронов, рассмотренной в настоящей главе.

ГЛАВА 6

ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНОВ

Свобода есть осознанная необходимость.

Фридрих Энгельс

§ 1. Общие принципы

До сих пор мы рассматривали статические свойства твердых тел. Однако многие из наиболее важных физических явлений, например электропроводность и теплопроводность, являются динамическими — они обусловлены воздействием внешних сил и полей. Возникает задача о создании теории таких явлений, особенно применительно к электронам проводимости.

Элементарные принципы здесь очень просты. Прежде всего надо вычислить *скорость* электрона в состоянии с волновой функцией $|\mathbf{k}\rangle$. Соответствующая энергия есть $\mathscr{E}(\mathbf{k})$; в элементарной квантовой механике с ней связывается зависящий от времени множитель, как будто электрон имеет частоту

$$\nu_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}(\mathbf{k}). \tag{6.1}$$

Но, согласно теории волн в среде с дисперсией, *групповая скорость* волнового пакета с частотами, близкими к $\nu_{\mathbf{k}}$, равна

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \nabla_{\mathbf{k}}\nu_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial\mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}}. \tag{6.2}$$

Скорость электрона «в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$*»* есть в точности *градиент энергии* $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ *в* $\mathbf{k}$*-пространстве.*

Для свободного электрона это правило дает обычный результат

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2k^2}{2m} \tag{6.3}$$

и

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} = \frac{\mathbf{p}}{m}, \tag{6.4}$$

где $\mathbf{p}$ — импульс электрона. Из элементарной квантовой механики хорошо известно, что именно такова скорость электрона, рассматриваемого как волновой пакет, свободно распространяющийся в пространстве.

Далее, величина $\hbar\mathbf{k}$ ведет себя подобно *импульсу* в дифракционных явлениях (§ 8 гл. 2). Естественно предположить, что динамический закон ускорения имеет вид

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = \mathbf{F}, \tag{6.5}$$

где $\mathbf{F}$ — сила, действующая на электрон. Мы пришли к закону Ньютона: *скорость изменения квазиимпульса равна приложенной силе.*

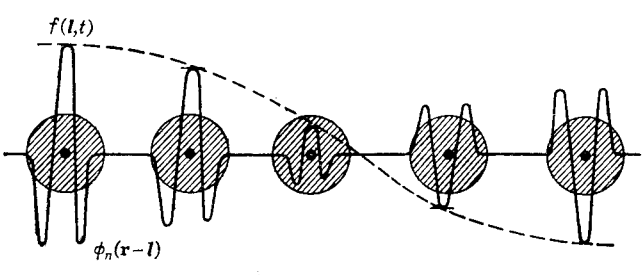
Эти два принципа (6.2) и (6.5) действительно справедливы, но их надо обосновать. Именно надо показать, каким образом присутствие кристаллической решетки приводит к глубокому изменению характера распространения электрона, а также получить известное представление об аппроксимациях, в которых справедливы эти простые законы. Ход рассуждений довольно сложен и разбивается на несколько этапов.

§ 2. Функции Ваннье

Напомним наше определение (§ 4 гл. 3) функции Блоха через атомные волновые функции ϕ_n:

$$\psi_{\mathbf{k},n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{l} e^{i\mathbf{k}\cdot l} \phi_n(\mathbf{r} - l). \tag{6.6}$$

Эта формула имеет совершенно ясный смысл — она описывает волну $\exp(i\mathbf{k}\cdot l)$, наложенную на набор локализованных атомных функций, определяющих фазу и амплитуду в каждой ячейке решетки (фиг. 97).



Фиг. 97. Волна, наложенная на атомные волновые функции.

Для описания динамических эффектов мы могли бы попытаться построить по тому же образцу волновую функцию, зависящую от времени:

$$\psi(\mathbf{r}, t) \sim \sum_{l} f(l, t)\, \phi_n(\mathbf{r} - l). \tag{6.7}$$

Здесь огибающая функция $f(\boldsymbol{l}, t)$ показывала бы, сколь сильно меняется волновая функция вблизи узла $\boldsymbol{l}$ по сравнению с локальной атомной функцией $\phi_n(\mathbf{r} - \boldsymbol{l})$.

Однако приближение сильно связанных электронов как таковое не совсем удобно ввиду затруднений, возникающих с ортогонализацией. Действительно, функция, определенная формулой (6.6), не является решением уравнения Шредингера в поле кристаллического потенциала. Как известно, нужно составить линейную комбинацию атомных функций типа

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{l}, m} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}} c_m \phi_m(\mathbf{r} - \boldsymbol{l}) \tag{6.8}$$

и определить коэффициенты, потребовав, чтобы удовлетворялось уравнение Шредингера. Таким образом, мы не сможем воспользоваться представлением (6.7), не решив предварительно задачу о линейной комбинации атомных функций — довольно утомительное начало!

Можно, однако, *определить* функции так, чтобы они обладали интересующими нас свойствами локализованных атомных функций. *Предположим, что существует такая функция* $a_n(\mathbf{r})$, *что истинные функции Блоха в n-й зоне имеют вид*

$$\psi_{\mathbf{k}, n} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}} a_n(\mathbf{r} - \boldsymbol{l}). \tag{6.9}$$

Эту новую функцию a_n мы назовем *функцией Ваннье*. Она зависит от положения точки в пространстве, но не от вектора $\mathbf{k}$. Каждой энергетической зоне будет отвечать своя функция Ваннье, точно так же как каждая атомная волновая функция в приближении сильной связи порождает свою зону.

Легко обратить формулу (6.9). Пусть мы каким-либо способом, скажем методом ортогонализованных плоских волн, решили уравнение Шредингера для функций Блоха $\psi_{\mathbf{k}, n}$. Тогда можно умножить равенство (6.9) на соответствующий волновой множитель и просуммировать по всем значениям $\mathbf{k}$ в зоне Бриллюэна:

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}'} \psi_{\mathbf{k}, n}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \boldsymbol{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\boldsymbol{l}-\boldsymbol{l}')} a_n(\mathbf{r} - \boldsymbol{l}) =$$

$$= \sqrt{N} \sum_{\boldsymbol{l}} \delta_{\boldsymbol{l}\boldsymbol{l}'} a_n(\mathbf{r} - \boldsymbol{l}) = \sqrt{N}\, a_n(\mathbf{r} - \boldsymbol{l}'). \tag{6.10}$$

Мы воспользовались здесь результатом, который, строго говоря, не был доказан, но легко может быть доказан по аналогии с (2.92):

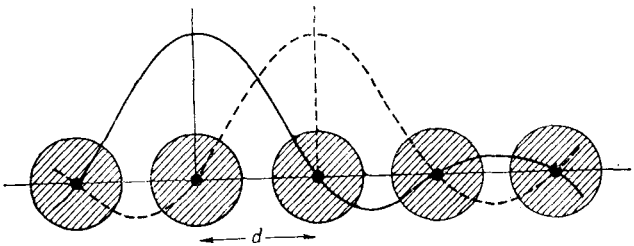
$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\boldsymbol{l}-\boldsymbol{l}')} = 0, \tag{6.11}$$

если $l \neq l'$ и суммирование ведется по всем возможным значениям вектора $\mathbf{k}$ в зоне Бриллюэна.

Равенство (6.10) можно переписать в виде

$$a_n(\mathbf{r}-l) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot l} \psi_{\mathbf{k},\, n}(\mathbf{r}). \tag{6.12}$$

Используя ортогональность функций $\psi_{\mathbf{k},\, n}$ и $\psi_{\mathbf{k},\, n'}$ для разных *зон*, легко доказать, что ортогональны между собой и функции $a_n(\mathbf{r}-l)$ и $a_{n'}(\mathbf{r}-l)$ (при $n' \neq n$). Кроме того, всегда ортого-



Фиг. 98. Функции Ваннье, соответствующие соседним узлам.

нальны друг другу функции Ваннье, даже принадлежащие одной и той же энергетической зоне, если они центрированы на разных *узлах* решетки (фиг. 98). Именно

$$\int a_n^*(\mathbf{r}-l)\, a_n(\mathbf{r}-l')\, d\mathbf{r} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k},\, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}\cdot l} e^{-i\mathbf{k}'\cdot l'} \int \psi^*_{\mathbf{k},\, n} \psi_{\mathbf{k}',\, n}\, d\mathbf{r} =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot(l-l')} = \delta_{ll'} \tag{6.13}$$

(здесь использовано известное свойство ортогональности функций Блоха с различными волновыми векторами).

Функции Ваннье, таким образом, представляют собой результат унитарного преобразования функций Блоха и дают формально эквивалентное представление электронных состояний. Как уже указывалось в § 8 гл. 5, они, возможно, более подходят для описания изолятора, где электроны хорошо локализованы и эффекты корреляции ограничивают их движение областью вблизи «своего» атома. В металлах или в полупроводниках, однако, блоховские состояния, соответствующие электронам, быстро распространяющимся через весь кристалл, больше годятся для описания частиц, квазичастиц, одноэлектронных возбуждений, носителей заряда и т. п.

Представление об истинном виде функции Ваннье можно получить с помощью формулы (1.60)

$$\psi_{\mathbf{k}}'(\mathbf{r}) = N^{-1/2} u(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{6.14}$$

если принять, что периодическая функция $u(\mathbf{r})$ примерно одинакова для всех блоховских состояний в зоне. Для случая простой кубической решетки с постоянной решетки d легко доказать, что функция Ваннье, соответствующая узлу в начале координат, имеет вид

$$a(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r})\, \frac{\sin(\pi x/d)\sin(\pi y/d)\sin(\pi z/d)}{(\pi x/d)(\pi y/d)(\pi z/d)}. \tag{6.15}$$

Эта функция похожа на $u(\mathbf{r})$ в центре ячейки, но она распространяется на довольно большое расстояние с постепенно затухающими колебаниями. Эти колебания необходимы для обеспечения ортогональности, хотя никакого прямого физического смысла не имеют. Функции Ваннье полезны для вычислительных целей, однако они не годятся для непосредственного истолкования физических явлений.

§ 3. Уравнения движения в представлении Ваннье

Нам предстоит найти решение нестационарного уравнения Шредингера для электрона, движущегося в потенциальном поле решетки плюс потенциал внешнего электрического поля:

$$(\mathscr{H}^0 + \mathscr{U})\, \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar\, \frac{\partial \psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \tag{6.16}$$

Здесь $\mathscr{H}^0$ есть гамильтониан электрона в идеальной решетке и $\mathscr{U}$ — потенциал возмущения.

Попытаемся построить решение типа (6.7), но с функциями Ваннье в качестве локализованных функций, т. е. положим

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{n,\, \boldsymbol{l}} f_n(\boldsymbol{l}, t)\, a_n(\mathbf{r} - \boldsymbol{l}). \tag{6.17}$$

Здесь для каждой энергетической зоны, т. е. для каждого типа локальных функций Ваннье, взята своя огибающая функция.

Подставим выражение (6.17) в уравнение Шредингера, помножим на $a_{n'}^*(\mathbf{r} - \boldsymbol{l}')$ и проинтегрируем по всему кристаллу. Пользуясь соотношением ортогональности (6.13), получаем

$$\sum_{n,\, \boldsymbol{l}} \int a_{n'}^*(\mathbf{r} - \boldsymbol{l}')\, (\mathscr{H}^0 + \mathscr{U})\, a_n(\mathbf{r} - \boldsymbol{l})\, f_n(\boldsymbol{l}, t) = i\hbar\, \frac{\partial f_{n'}(\boldsymbol{l}', t)}{\partial t}. \tag{6.18}$$

Далее, сами функции Ваннье были получены из решения уравнения для невозмущенного кристалла, именно

$$\mathscr{H}^0 \psi_{\mathbf{k},\, n} = \mathscr{E}_n(\mathbf{k})\, \psi_{\mathbf{k},\, n} \tag{6.19}$$

для n-й зоны. Применяя это уравнение к равенствам (6.9) и (6.12), находим

$$\mathscr{H}^0 a_n(\mathbf{r}-\boldsymbol{l}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}}\mathscr{H}^0\psi_{\mathbf{k},n} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}}\mathscr{E}_n(\mathbf{k})\,\psi_{\mathbf{k},n} =$$

$$= \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}}\mathscr{E}_n(\mathbf{k})\sum_{\boldsymbol{l}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}'}a_n(\mathbf{r}-\boldsymbol{l}') =$$

$$= \sum_{\boldsymbol{l}'} \mathscr{E}_{n,\,\boldsymbol{l}-\boldsymbol{l}'}a_n(\mathbf{r}-\boldsymbol{l}'). \qquad (6.20)$$

Здесь, *по определению*, введен фурье-образ энергии: подобно (3.32), мы имеем

$$\mathscr{E}_{n,\,\boldsymbol{l}} \equiv \frac{1}{N}\sum_{\mathbf{k}} \mathscr{E}_n(\mathbf{k})\,e^{-i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{l}}. \qquad (6.21)$$

Интересно сравнить уравнения (6.20) и (6.21) с (3.27). Коэффициент $\mathscr{E}_{n,\,\boldsymbol{l}}$ представляет собой интеграл перекрытия для гамильтониана решетки между функциями Ваннье в n-й энергетической зоне, соответствующими узлам, находящимся на расстоянии $\boldsymbol{l}$. Ввиду ортогональности функций Ваннье эти результаты точны, тогда как при использовании атомных функций они были лишь приближенными.

Подставляя равенство (6.20) в уравнение движения (6.18), получаем

$$\sum_{n,\,\boldsymbol{l}} \{\delta_{nn'}\mathscr{E}_{n,\,\boldsymbol{l}-\boldsymbol{l}'} + \mathscr{U}_{nn'}(\boldsymbol{l},\boldsymbol{l}')\}\,f_n(\boldsymbol{l},t) = i\hbar\frac{\partial f_{n'}(\boldsymbol{l}',t)}{\partial t}, \qquad (6.22)$$

где

$$\mathscr{U}_{nn'}(\boldsymbol{l},\boldsymbol{l}') \equiv \int a_{n'}^*(\mathbf{r}-\boldsymbol{l}')\,\mathscr{U}(\mathbf{r})\,a_n(\mathbf{r}-\boldsymbol{l})\,d\mathbf{r} \qquad (6.23)$$

есть матричный элемент потенциала возмущения по функциям Ваннье.

Эти уравнения являются точными. Прежде чем переходить к приближениям, мы можем сделать еще один шаг. Рассмотрим следующую цепь формальных равенств:

$$\mathscr{E}_n(-i\nabla)f(\mathbf{r}) = \sum_{\boldsymbol{l}} \mathscr{E}_{n,\,\boldsymbol{l}}e^{\boldsymbol{l}\cdot(-i\nabla)}f(\mathbf{r}) =$$

$$= \sum_{\boldsymbol{l}} \mathscr{E}_{n,\,\boldsymbol{l}}\left[1+\boldsymbol{l}\cdot\nabla+\frac{1}{2}(\boldsymbol{l}\cdot\nabla)^2\ldots\right]f(\mathbf{r}) =$$

$$= \sum_{\boldsymbol{l}} \mathscr{E}_{n,\,\boldsymbol{l}}\left[f(\mathbf{r})+\boldsymbol{l}\cdot\nabla f(\mathbf{r})+\frac{1}{2}\left\{l_x^2\frac{\partial^2 f(\mathbf{r})}{\partial x^2}+\ldots\right\}\ldots\right] =$$

$$= \sum_{\boldsymbol{l}} \mathscr{E}_{n,\,\boldsymbol{l}}f(\mathbf{r}+\boldsymbol{l}). \qquad (6.24)$$

В этом выводе предполагалось, что функция $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ в данной зоне есть непрерывная аналитическая функция $\mathbf{k}$ — окрестности любых особых точек, в том числе и точек ветвления, исключались. Соответствующую функцию оператора $(-i\nabla)$ можно выразить с помощью соотношения, обратного (6.21), т. е. надо написать

$$\mathscr{E}_n(\mathbf{k}) = \sum_l \mathscr{E}_{n,l} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \tag{6.25}$$

и разложить экспоненту в ряд по степеням оператора ∇. В результате получается разложение Тейлора для функции $f(\mathbf{r}+\mathbf{l})$. Формула (6.24) справедлива, если функция $f(\mathbf{r})$ непрерывна, и т. д.

Подставляя (6.24) в уравнение (6.22), мы получаем

$$\left[\mathscr{E}_{n'}(-i\nabla) f_{n'}(\mathbf{r}, t) - i\hbar \frac{\partial f_{n'}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}\right]_{\mathbf{r}=\mathbf{l}'} + \sum_{n,\mathbf{l}} \mathscr{U}_{nn'}(\mathbf{l}, \mathbf{l}') f_n(\mathbf{l}, t) = 0. \tag{6.26}$$

Это уравнение — пока еще точное в пределах данной зоны — определяет огибающую функцию $f_n(\mathbf{r}, t)$. Оно весьма интересно и полезно, ибо теперь огибающая $f_n(\mathbf{r}, t)$ рассматривается как непрерывная функция точки $\mathbf{r}$, подобная непрерывной волне, распространяющейся по кристаллу, а не как функция, определенная только на множестве узлов решетки. Довольно громоздкое разностное уравнение (6.22) заменяется при этом дифференциальным уравнением.

Более того, это дифференциальное уравнение не лишено сходства с временны́м уравнением Шредингера. Например, для свободных электронов мы имеем

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \tag{6.27}$$

при этом уравнение (6.26) принимает вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right] f_{n'}(\mathbf{r}, t) + \sum_{n,\mathbf{l}} \mathscr{U}_{nn'}(\mathbf{l}, \mathbf{r}) f_n(\mathbf{l}, t) = 0. \tag{6.28}$$

Это похоже на обычное нестационарное уравнение Шредингера, в котором $f_{n'}(\mathbf{r}, t)$ есть обычная волновая функция электрона.

§ 4. Эквивалентный гамильтониан. Примесные уровни

Чтобы наилучшим образом использовать уравнение (6.26), обычно делают несколько предположений. Во-первых, предполагают, что для описания движущегося электрона достаточно использовать функции Ваннье только одной зоны. Это означает, что мы пренебрегаем матричными элементами $\mathscr{U}_{nn'}(\mathbf{l}, \mathbf{l}')$, для которых $n \neq n'$. Иными словами, *мы предполагаем, что возмущение не*

столь сильно или не столь резко меняется во времени и в пространстве, чтобы вызвать междузонные переходы. Это не всегда верно. Например, высокочастотное электрическое поле может вызвать оптический переход в верхнюю зону. Очень сильное электрическое поле может привести к *эффекту Зинера* (см. § 8 настоящей главы).

Допустим далее, что можно пренебречь матричными элементами $\mathcal{U}_{nn}(\boldsymbol{l}, \boldsymbol{l}')$, когда $\boldsymbol{l} \neq \boldsymbol{l}'$. Это опять означает, что *возмущение медленно меняется от точки к точке в решетке*, так что матричный элемент (6.23) исчезает из-за ортогональности функций Ваннье, относящихся к различным узлам. Это приближение может привести к серьезным ошибкам, если потенциал $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ представляет собой быстро меняющуюся функцию, например поле вблизи примеси в металле или полупроводнике.

Наконец, можно написать

$$\mathcal{U}_{nn}(\boldsymbol{l}, \boldsymbol{l}) = [\mathcal{U}(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\boldsymbol{l}}, \tag{6.29}$$

т. е. значению потенциала на $\boldsymbol{l}$-м узле решетки. В результате уравнение движения принимает вид

$$\left\{\mathscr{E}_n(-i\nabla) - i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\right\} f_n(\mathbf{r}, t) + \mathcal{U}(\mathbf{r}) f_n(\mathbf{r}, t) = 0, \tag{6.30}$$

причем здесь берутся значения $\mathbf{r}$ для каждого узла решетки. Естественно, так сказать, интерполировать это уравнение между узлами решетки и считать $f_n(\mathbf{r}, t)$ обычной непрерывной функцией координат. Она играет роль волновой функции электрона в поле локального потенциала $\mathcal{U}(\mathbf{r})$.

Различие между уравнением (6.30) и исходным уравнением (6.16) состоит в том, что теперь не нужно явно включать в рассмотрение оператор $\mathscr{H}^0$ — гамильтониан электрона, движущегося в поле идеальной решетки. Этот оператор заменяется *эквивалентным гамильтонианом* $\mathscr{E}_n(-i\nabla)$. Зная вид функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ в одной зоне, мы можем рассмотреть все динамические эффекты, обусловленные медленно меняющимися возмущающими полями, игнорируя потенциал решетки как таковой. Для этой цели достаточно рассматривать электрон как свободный, но с модифицированным оператором кинетической энергии, $\mathscr{E}_n(-i\nabla)$.

Для случая обычных свободных электронов (т. е. для пустой решетки) мы уже установили в (6.28), что уравнение (6.30) сводится к обычному уравнению Шредингера. Если (как в полупроводнике) закон дисперсии вблизи дна зоны проводимости остается по-прежнему параболическим, но имеет вид

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \tag{6.31}$$

где m^* не есть обычная масса электрона, то эквивалентный гамильтониан будет таким же, как и для свободного электрона, с тем лишь отличием, что масса m всюду заменяется на m^*.

На этом основывается идея о *примесных уровнях* в полупроводнике. Мы уже видели (см. § 6 гл. 4 и § 5 гл. 5), что примесь, например типа As в Ge, создает эффективное поле

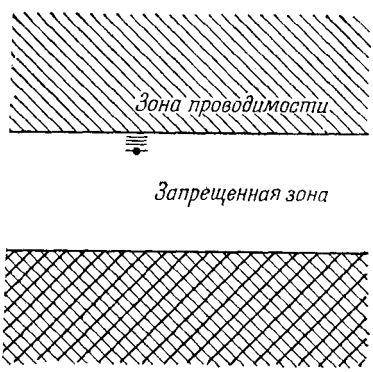
$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon r}, \tag{6.32}$$

где ε — статическая диэлектрическая проницаемость среды. Если это поле можно считать медленно меняющимся и если формула (6.31) адекватно описывает закон дисперсии электронов вблизи дна зоны проводимости, то эквивалентное уравнение Шредингера совпадает с уравнением для атома водорода, за исключением того, что вместо массы электрона стоит m^* и заряд заменяется на $e/\sqrt{\varepsilon}$[1]).

При этом можно воспользоваться хорошо известной теорией атома водорода. Примем дно зоны проводимости за нуль отсчета кинетической энергии; связанные состояния расположены при энергиях

$$W_n = -\frac{m^* e^4}{2\varepsilon^2 \hbar^2}\frac{1}{n^2} \tag{6.33}$$

ниже дна зоны. Эти энергии, однако, невелики. Если, например, $m^* = m/10$ и $\varepsilon = 10$, то *энергия ионизации примесного уровня* составляет 10^{-3} *ридберг*. Таким образом, эти уровни лежат непосредственно под дном зоны проводимости, в запрещенной зоне (фиг. 99).



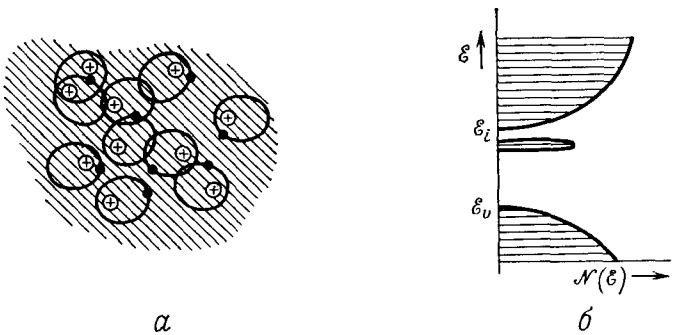
Фиг. 99. Примесные уровни.

Отметим также, что «боровский радиус» эквивалентной волновой функции [т. е. огибающей функции $f(\mathbf{r}, t)$] увеличивается на множитель $(m\varepsilon/m^*)$ (в нашем примере он равен примерно 100). Именно это большое значение «боровского радиуса» оправдывает использование приближенного гамильтониана (6.30) для описания возмущения (6.32), несмотря на то что последнее быстро меняется вблизи точки $r = 0$.

Уровни, подобные (6.33), уверенно наблюдаются экспериментально, хотя детали теории и наблюдаемые эффекты сложнее, чем мы обрисовали здесь. Например, предположение о том, что

[1]) В советской литературе этот способ расчета обычно называют методом эффективной массы.— *Прим. ред.*

примеси не влияют друг на друга, оправдано только при очень низких относительных концентрациях. Достаточно иметь лишь по одному атому As или Sb на каждые 10^5 атомов Ge или Si, чтобы волновые функции электронов, локализованных на соседних примесных центрах, начали перекрываться. Хотя эти «атомы» и не находятся в узлах правильной решетки, совокупность их подобна системе, рассмотренной методом сильной связи в § 4 гл. 3: следует ожидать, что уровень расщепится в узкую зону (см. фиг. 100), причем соответствующая волновая функция будет



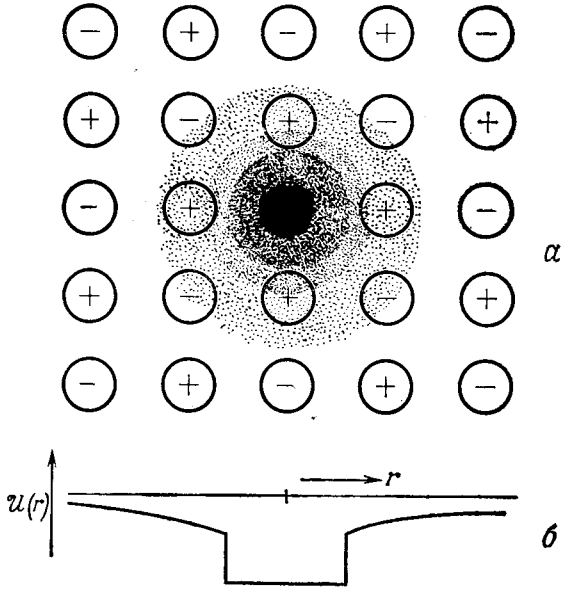
Фиг. 100. *а* — перекрытие волновых функций примесных состояний; *б* — примесная зона, возникающая из-за перекрытия в области запрещенных энергий.

представлять собой линейную комбинацию отдельных атомных функций [1]). При более высоких концентрациях примеси интегралы перекрытия [ср. с формулой (3.27)] превзойдут энергию ионизации примесных уровней. Соответственно наша узкая зона в конце концов сольется с дном зоны проводимости, от которой фактически и отщепились вначале примесные состояния. Теория таких *примесных зон* представляет интерес в двух отношениях. Во-первых, это есть предельный случай электронных состояний в неупорядоченной системе; во-вторых, мы имеем здесь систему, в которой подходящим подбором концентраций различных примесей удается вызвать переход Мотта (см. § 9 гл. 5) от изолирующего состояния к металлической проводимости.

С другой стороны, метод эффективного гамильтониана оказывается непригодным в аналогичной задаче об уровнях, отвечающих *вакансии отрицательного иона* в ионном кристалле (*F-центр*). Очевидно, отсутствие отрицательного иона в электрически нейтральной решетке эквивалентно наличию локализованного поло-

[1]) В силу беспорядочного расположения атомов примеси под дном рассматриваемой узкой зоны все же могут остаться дискретные уровни, отвечающие, например, локализации электронов у случайных скоплений атомов примеси.— *Прим. ред.*

жительного заряда. В поле последнего электрон испытывает кулоновское притяжение, описываемое формулой (6.32). Однако в данном случае использование водородоподобных волновых функций уже не оправдано, ибо и эффективная масса электрона проводимости m^* недостаточно мала, и диэлектрическая проницаемость вещества ε недостаточно велика. В указанных условиях электрон проводит бо́льшую часть времени в непосредственной близо-



Фиг. 101. *а* — облако электронного заряда в F-центре; *б* — потенциальная яма в модели точечного иона.

сти к вакансии, где его лучше всего рассматривать как обычную голую частицу, движущуюся в электростатическом поле соседних ионов. Суммарный потенциал их похож на яму с плоским дном и без какой-либо особенности в центре (см. фиг. 101). На основе этой *модели точечного иона*, несмотря на ее простоту, удается построить удовлетворительную количественную теорию электронных состояний в центрах окраски (см. § 5 гл. 8). Простейшим примером последних служит F-центр.

§ 5. Квазиклассическая динамика

К решению любой задачи о движении электронов в решетке мы могли бы приступить, начиная с эквивалентного уравнения Шредингера (6.30). Однако, если энергия $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ сложным образом

зависит от вектора $\mathbf{k}$, это могло бы привести к серьезным математическим трудностям.

Большинства этих трудностей можно избежать, применяя принцип соответствия. Хорошо известно, что волновые пакеты, составленные из решений уравнения Шредингера, распространяются по тем же траекториям, что и классические частицы, описываемые соответствующим классическим гамильтонианом. Согласно шредингеровской формулировке квантовой механики, *оператор* Гамильтона в волновом уравнении получается путем подстановки $-i\hbar\nabla$ вместо классического импульса $\mathbf{p}$ в классическую *функцию* Гамильтона. Обращая эту процедуру, мы можем заменить оператор $-i\nabla$ в эквивалентном гамильтониане $\mathscr{E}(-i\nabla)$ на импульс $\mathbf{p}/\hbar$ и назвать получающуюся в результате функцию эквивалентной классической функцией Гамильтона. Таким образом,

$$\mathscr{E}(-i\nabla)+\mathscr{U}(\mathbf{r})\to\mathscr{E}\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right)+\mathscr{U}(\mathbf{r})=\mathscr{H}(\mathbf{r},\mathbf{p}). \tag{6.34}$$

Наши электронные волновые пакеты будут вести себя подобно классическим точечным частицам, которые подчиняются уравнениям движения, определяемым этой функцией Гамильтона.

Уравнения Гамильтона записываются символически следующим образом:

$$\dot{r}=\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial p},\quad \dot{p}=-\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial r}. \tag{6.35}$$

Первое из них превращается в определение скорости

$$\mathbf{v}=\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\mathbf{p}}=\frac{\partial}{\partial\mathbf{p}}\left\{\mathscr{E}\left(\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\right)+\mathscr{U}(\mathbf{r})\right\}=\frac{\partial\mathscr{E}(\mathbf{p}/\hbar)}{\partial\mathbf{p}}=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial\mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}}. \tag{6.36}$$

Здесь использована более привычная для нас переменная $\mathbf{k}$. Уравнение (6.36) есть не что иное, как уравнение (6.2), которое мы, наконец, вывели. Видно, что величина

$$\hbar\mathbf{k}=\mathbf{p} \tag{6.37}$$

действительно играет роль классического импульса; несмотря даже на то, что эта переменная не определена однозначно, она служит для обозначения «состояния», в котором в основном сконцентрирован волновой пакет.

Второе уравнение Гамильтона можно записать в виде

$$\hbar\dot{\mathbf{k}}=-\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial\mathbf{r}}=-\nabla\mathscr{U}(\mathbf{r}). \tag{6.38}$$

Но если функция $\mathscr{U}(\mathbf{r})$ есть, скажем, потенциальная энергия электрона в заданном электростатическом поле, то правая часть

(6.38) есть просто классическая сила, действующая на электрон. Например, в электрическом поле напряженности $\mathbf{E}$ мы имеем

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = e\mathbf{E}. \tag{6.39}$$

Тем самым доказан второй закон динамики (6.5). Переменная $\hbar\mathbf{k}$ играет роль импульса в том отношении, что действие постоянной силы приводит к увеличению $\hbar\mathbf{k}$ с постоянной скоростью. Вновь то обстоятельство, что вектор $\mathbf{k}$ определен неоднозначно, не играет роли, так как только производная от этой величины входит в уравнения.

Что касается влияния магнитного поля $\mathbf{H}$, то мы предполагаем, что справедливо уравнение с *силой Лоренца*, т. е.

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = e\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{v}\times\mathbf{H}]\right), \tag{6.40}$$

где $\mathbf{v}$ — скорость волнового пакета, определенная равенством (6.36), c — скорость света. Эту формулу легко написать по аналогии с (6.39), но корректный вывод ее значительно более сложен. Можно полагать, что она сохраняет силу вплоть до очень больших магнитных полей (см. § 8 гл. 9).

§ 6. Тензор массы. Электроны и дырки

Воспользуемся теперь кинематическим и динамическим уравнениями (6.36) и (6.39), дабы вычислить *ускорение* электрона

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{\partial}{\partial t}\left\{\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}\right\} = \\ = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}\left\{\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}\right\}\cdot\frac{\hbar\,\partial\mathbf{k}}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2\mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}\,\partial\mathbf{k}}\cdot e\mathbf{E}. \tag{6.41}$$

Сравнивая это с обычным уравнением Ньютона

$$m\dot{\mathbf{v}} = e\mathbf{E}, \tag{6.42}$$

видим, что эквивалентом массы электрона является обратный тензор

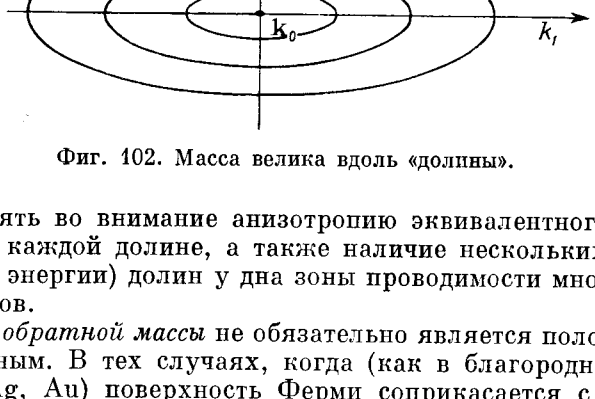
$$\frac{1}{m} \to \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2\mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}\,\partial\mathbf{k}}. \tag{6.43}$$

Этот тензор представляет собой наиболее близкий аналог динамической массы электрона. В полупроводнике, например, изоэнергетическая поверхность может иметь вид (4.35), т. е.

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2k_1^2}{2m_1} + \frac{\hbar^2k_2^2}{2m_2} + \frac{\hbar^2k_3^2}{2m_3} \tag{6.44}$$

в системе координат, отнесенной к некоторым локальным главным осям. Действие электрического поля, ускоряющего электрон,

будет при этом весьма различным в разных направлениях. Если изоэнергетическая поверхность представляет собой эллипсоид, вытянутый в направлении k_1, т. е. если $m_1 \gg m_2 \sim m_3$, то масса будет казаться значительно большей при измерении в направлении вдоль «долины» (фиг. 102), чем при измерении в поперечном направлении. Это важно учитывать при вычислении вклада различных состояний в среднюю подвижность электронов. Следует также модифицировать простую формулу (6.33), описывающую уровни донорной примеси в рамках водородной модели. Именно,



Фиг. 102. Масса велика вдоль «долины».

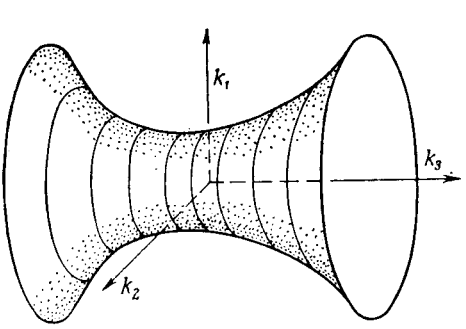
надо принять во внимание анизотропию эквивалентного гамильтониана в каждой долине, а также наличие нескольких (вырожденных по энергии) долин у дна зоны проводимости многих полупроводников.

Тензор обратной массы не обязательно является положительно определенным. В тех случаях, когда (как в благородных металлах Cu, Ag, Au) поверхность Ферми соприкасается с границей зоны, мы можем приближенно представить ее в виде (6.44), но с *отрицательной* величиной m_3, что дает гиперболоидальную изоэнергетическую поверхность (фиг. 103); в схеме повторяющихся зон (§ 3 гл. 3) можно считать, что она проходит через границу зоны. Динамика электрона в такой точке $\mathbf{k}$-пространства выглядела бы очень странной с классической точки зрения. Она коренным образом меняется вследствие сильного брэгговского отражения от границы зоны. Фактически электроны стремятся распространяться параллельно плоскостям решетки, как бы направляемые набором волноводов.

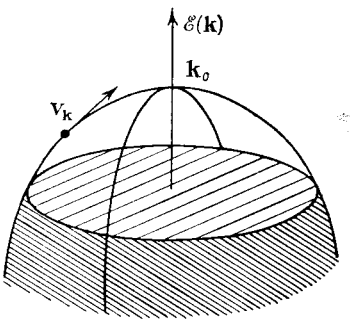
Более обычной является ситуация, когда имеется *почти заполненная зона*, как в полупроводнике или полуметалле (фиг. 104). Так как в схеме повторяющихся зон $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ есть непрерывная периодическая функция, то будут заполнены все состояния почти до некоторого точно определенного максимума функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. Если этот максимум достигается, скажем, в точке $\mathbf{k}_0$, то скорость $\mathbf{v}_\mathbf{k}$, будучи градиентом $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, обращается в нуль при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$,

и главные значения тензора $\partial^2\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}\partial\mathbf{k}$ будут *отрицательными* во всех направлениях в окрестности $\mathbf{k}_0$.

Свойства электронов с *отрицательной эффективной массой* настолько отличаются от свойств обычных частиц, что значитель-

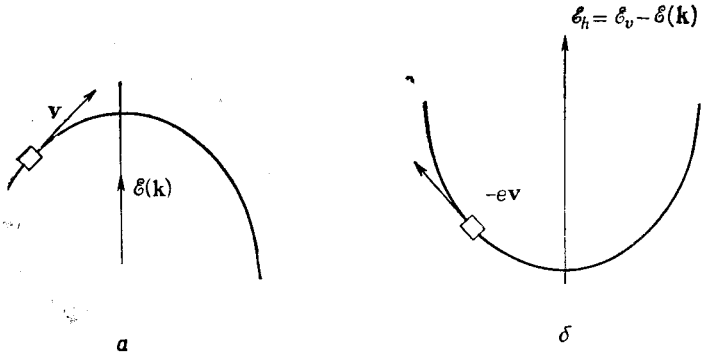


Фиг. 103. Гиперболоидальная изоэнергетическая поверхность («шейка»).



Фиг. 104. «Дырочный карман» наверху почти заполненной зоны.

но удобнее перейти к обратной картине и исследовать свойства небольшого числа *дырок* в заполненной зоне (фиг. 105). Мы уже упоминали в § 6 гл. 4, что число таких дырок легко подсчитать с помощью статистики Ферми — Дирака, принимая, что энергия



Фиг. 105. *а* — вакантное место в электронном распределении; *б* — соответствующая «дырка» (шкала энергии перевернута).

увеличивается *вниз*; теперь мы покажем, что если рассматривать дырки как *положительно* заряженные частицы, то с тем же соглашением относительно направления отсчета энергии описание их динамических свойств будет укладываться в привычную классическую схему.

Для начала заметим, что «дырку в состоянии $\mathbf{k}$» следует описывать с помощью детерминанта, содержащего все волновые функции зоны, за исключением $\psi_{\mathbf{k}}$. Можно пойти дальше и действительно построить волновой пакет из таких детерминантов. Однако главное состоит в том, что «скорость» дырки совпадает со скоростью недостающего состояния; волновой пакет будет двигаться в пространстве с той же скоростью, что и его соседи со всех сторон от дырки:

$$\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \tag{6.45}$$

Рассмотрим теперь электрический ток, связанный с дыркой. Ток в целиком заполненной зоне равен нулю. Ток электрона в состоянии $\mathbf{k}$ есть $-|e|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$. Следовательно, ток заполненной зоны с одним недостающим электроном должен быть равен

$$\mathbf{J}_h = 0 - (-|e|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}) = |e|\mathbf{v}_{\mathbf{k}}. \tag{6.46}$$

Иначе говоря, дырка ведет себя как *положительно заряженная частица.*

Динамически дырка ведет себя так же, как состояния около нее. Скорость будет изменяться по закону (6.41). Выражая это через ток, мы имеем

$$|e|\dot{\mathbf{v}} = |e|\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}\,\partial \mathbf{k}}\cdot(-|e|)\mathbf{E} = |e|\left\{-\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}\,\partial \mathbf{k}}\right\}\cdot|e|\mathbf{E}. \tag{6.47}$$

Это есть формула для ускорения частицы с положительным зарядом $|e|$ и с массой m^*, где

$$\frac{1}{m^*} \sim -\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}\,\partial \mathbf{k}}. \tag{6.48}$$

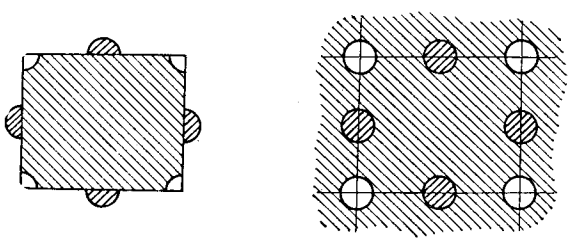
Так как мы находимся вблизи потолка зоны, все компоненты тензора кривизны изоэнергетической поверхности отрицательны, и поэтому m^* — величина положительная. Таким образом, динамические свойства дырки могут оказаться анизотропными, но они будут, по существу, совпадать со свойствами классической частицы с положительной массой.

Механизм дырочной проводимости у потолка валентной зоны представляет собой, конечно, характерное свойство полупроводников. В кремнии и германии, в которых изоэнергетические поверхности у центра зоны Бриллюэна расщеплены из-за спин-орбитального взаимодействия (ср. фиг. 66), можно фактически наблюдать как «легкие», так и «тяжелые» дырки, соответствующие двум ветвям функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. Последние касаются в точке максимума и характеризуются разными значениями кривизны.

Очевидно, скорость дырки увеличивается при удалении от точки максимума, т. е. с убыванием $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. Вновь кинетическую энер-

гию дырки удобно представлять в виде $\mathscr{E}_h = \mathscr{E}_v - \mathscr{E}(\mathbf{k})$. Эта разность увеличивается при удалении от начала, находящегося у потолка валентной зоны. Это условное соглашение было введено в § 6 гл. 4.

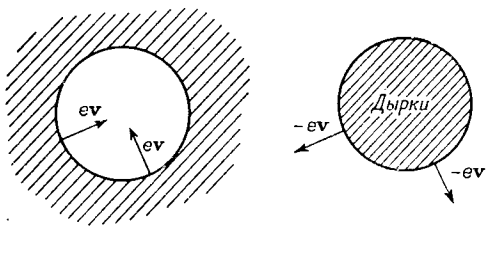
С подобной ситуацией мы можем встретиться и в случае полуметалла типа Bi (с четным числом электронов в элементарной



а *б*

Фиг. 106. Зона с небольшим перекрытием.
а — расширенная зонная схема; *б* — схема повторяющихся зон.

ячейке). Именно так может получиться, если нижняя зона слегка перекрывается с верхней, куда и «перетекает» некоторое число электронов (фиг. 106). Равное число дырок останется тогда в почти заполненной зоне. Состояния, занимаемые этими дырками, ограничены кусками поверхности Ферми, которые можно скомбини-



а *б*

Фиг. 107. Сферическая полость в электронном распределении (*а*) становится «дырочной сферой» (*б*).

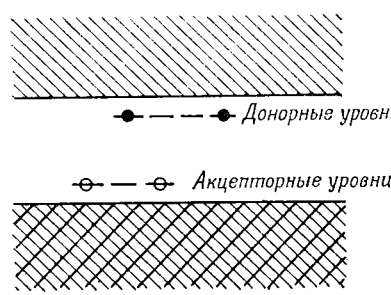
ровать, как в § 3 гл. 3, и перестроить в замкнутые поверхности в схеме повторяющихся зон. Такой дырочный *карман* легче представлять себе как небольшое число положительно заряженных частиц, скорости которых направлены наружу от центра, нежели рассматривать поверхность Ферми для электронов со скоростями, устремленными внутрь, в незанятые области $\mathbf{k}$-пространства (фиг. 107). Однако следует подчеркнуть, что разделение состояний на «электронные» и «дырочные» годится не всегда: например, оно отказывает в случае, когда имеются «шейки», как на фиг. 103.

Вопрос о том, может ли дырка двигаться как свободная частица в ионном кристалле, вызывает сомнение. Незначительное перекрытие волновых функций валентных электронов соседних ионов приводит к тому, что валентная зона оказывается очень узкой (см. § 4 гл. 3) и соответствующая эффективная масса велика. По-видимому, это создает необходимые условия для *самозахвата* дырки. Например, в кристалле KCl он осуществляется путем локализации дырок в области между двумя ионами Cl^-, которые подтягиваются друг к другу с образованием устойчивого *V-центра*; дырка может высвободиться из него лишь благодаря термическому возбуждению. Это образование, называемое *полароном малого радиуса* (см. § 3 гл. 8), столь чувствительно к дискретной природе решетки, что оно может передвигаться лишь посредством «прыжков» из ячейки в ячейку. По этой причине представление о «валентной зоне» в ионном кристалле имеет мало смысла (ср. § 2 гл. 4).

§ 7. Экситоны

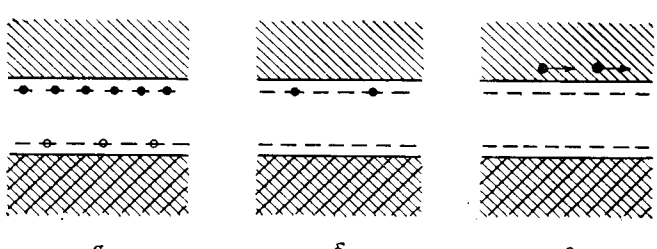
Существование двух типов носителей заряда противоположного знака, но в остальных отношениях обладающих близкими свойствами, лежит в основе прикладной физики полупроводников. В § 6 гл. 4 уже было показано, как можно путем легирования акцепторной примесью увеличивать число дырок до любого желаемого уровня, приготовляя тем самым образец *p*-типа.

В § 4 настоящей главы мы видели, что в случае донорных примесей притяжение избыточных электронов приводит к образованию примесных уровней непосредственно под дном зоны проводимости (фиг. 108). Те же соображения справедливы и для акцепторных примесей, заряженных отрицательно (ибо они должны захватить четвертый валентный электрон для сохранения структуры связей в решетке) и, следовательно, притягивающих дырки. В результате образуются связанные состояния для дырок, расположенные немного ниже нулевого уровня их кинетической энергии, т. е. немного выше потолка валентной зоны. «Энергию ионизации» такого *акцепторного уровня* можно приближенно вычислить по формуле типа (6.33), хотя и здесь предположение о том, что $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ есть простая квадратичная функция, подобная (с обратным знаком) функции (6.31), может оказаться слишком наивным.



Фиг. 108. Примесные уровни в полупроводнике.

В *компенсированном образце*, в котором в заметном количестве присутствуют и донорные и акцепторные примеси, некоторые электроны могут «свалиться» с донорных уровней и аннигилировать с дырками на акцепторах (фиг. 109). В соответствии с формулой (4.42) результирующее число носителей заряда (и их знак) определяется разностью $N_d - N_a$. Однако стоит заметить, что «пустые» атомы примеси не являются электрически нейтральными объектами; доноры будут заряжены положительно, а акцепторы — отрицательно, так что они будут притягивать или отталкивать остающиеся носители заряда.



Фиг. 109. *а* — донорные и акцепторные уровни, занятые электронами и дырками; *б* — электроны и дырки рекомбинируют; *в* — избыточные электроны, термически возбужденные в зону проводимости.

Рассмотрим теперь собственный полупроводник или образец, столь тщательно скомпенсированный, что числа электронов и дырок определяются формулой (4.39) и почти одинаковы. Эти частицы заряжены противоположным образом и поэтому притягиваются друг к другу. Можно построить водородоподобные волновые функции, соответствующие вращению электрона и дырки вокруг их общего центра массы; понижение энергии пары окажется величиной того же вида, что и (6.33), с тем исключением, что массу m^* нужно заменить приведенной эффективной массой.

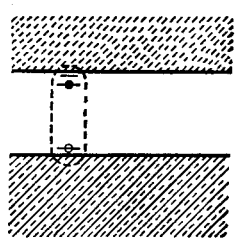
Это означает, что несколько ниже дна зоны проводимости существует энергетический уровень электрона, связанного с дыркой на уровне, находящемся непосредственно над потолком валентной зоны. Собственно, имеется даже целая серия таких уровней, соответствующих различным квантовым числам атома водорода, и, более того, целая зона *экситонных состояний*, соответствующая добавлению кинетической энергии общего центра массы электронно-дырочной пары (фиг. 110, 111, *а*).

Образование экситона можно представить себе и иным образом, рассматривая возбужденные атомы. Пусть один из электронов атома или иона приведен в возбужденное состояние, описывае-

мое, скажем, функцией $\phi_e(\mathbf{r})$. Построим тогда функцию Блоха вида

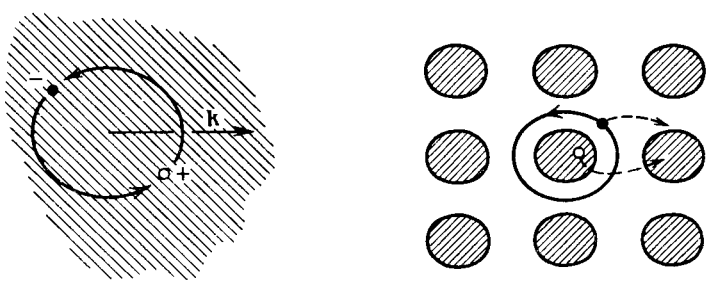
$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot l}\phi_e(\mathbf{r}-l), \tag{6.49}$$

чтобы обеспечить возможность распространения возбуждения по кристаллу (см. фиг. 111, *б*). На первый взгляд здесь больше не содержится ничего, кроме состояния в зоне проводимости. Однако приближение сильной связи (§ 4 гл. 3), на котором мы должны были бы основываться, является одноэлектронным — взаимодействие между электронами в нем не принимается во внимание. Волновая функция, описывающая экситон, сложнее, чем (6.49); движущийся электрон несет с собой локальную поляризацию других электронов валентной зоны, иными словами, он несет с собой и собственную дырку. Требуется еще небольшое количество энергии, чтобы разделить эту электронно-дырочную пару на два независимых носителя заряда.



Фиг. 110. Экситонные состояния.

По существу эти два способа описания экситона эквивалентны. Однако практически в разных случаях оказывается полезным тот или иной из них. В полупроводнике с легкими носителями



Фиг. 111. *а* — экситон Ваннье — Мотта; *б* — экситон Френкеля.

заряда и высоким значением диэлектрической проницаемости более удачным приближением служит *экситон Ваннье — Мотта*, которому отвечают водородоподобные состояния большого радиуса. В случае молекулярного кристалла (типа твердого аргона или антрацена) правильнее исходить из модели *экситона Френкеля*, у которого волновая функция почти целиком концентрируется в одной элементарной ячейке. В ионном кристалле, например в NaCl, экситон характеризуется радиусом промежуточной вели-

чины, и его поведение удается вполне удовлетворительно описать, считая просто, что электрон с иона Cl^- переходит на соседний узел с Na^+.

Экситонные линии можно обнаружить в оптических спектрах полупроводников и изоляторов (см. § 5 гл. 8). Однако, будучи электрически нейтральным, это возбуждение не дает непосредственного вклада в электропроводность. Хотя экситон представляет собой подвижный объект, способный в принципе переносить энергию в кристалле, обнаружить этот эффект экспериментально не так-то легко [1]).

§ 8. Пробой Зинера. Туннелирование

Теория эквивалентного гамильтониана, развитая в § 4 настоящей главы, основывается на предположении о том, что можно пренебречь междузонными переходами. Это справедливо только при не слишком сильном электрическом поле; мы должны иметь возможность опустить матричные элементы типа

$$\mathcal{U}_{nn'}(l, l) = \int a^*_{n'}(\mathbf{r} - l)\, \mathcal{U}(\mathbf{r})\, a_n(\mathbf{r} - l)\, d\mathbf{r} \qquad (6.50)$$

по соображениям ортогональности функций Ваннье в различных зонах.

Если потенциал $\mathcal{U}(\mathbf{r})$ быстро меняется в пространстве, то гарантировать обращение в нуль матричного элемента (6.50) невозможно. С чисто математической точки зрения очевидно, что вероятность междузонного перехода будет зависеть от величины $\nabla\mathcal{U}$.

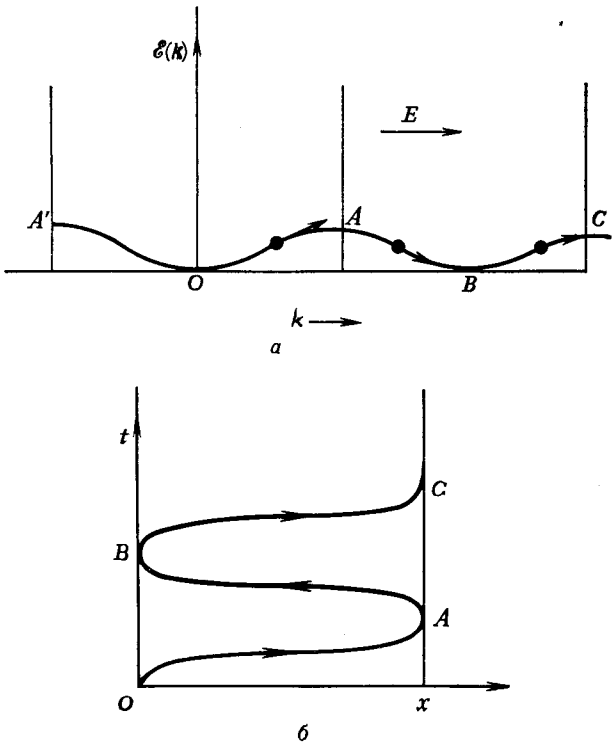
Мы могли бы в принципе вычислить эту вероятность по методу § 4 настоящей главы. Легче, однако, рассмотреть это явление более «физическим» способом. Посмотрим сначала, что происходит с электроном под действием слабого электрического поля. Если электрон свободен, он непрерывно ускоряется полем, скорость его беспредельно увеличивается, и он летит до тех пор, пока не рассеется или пока не выйдет из образца.

Но предположим, что электрон находится в одной отдельно взятой простой зоне. Мы можем рассматривать одномерную модель с электрическим полем, направленным вдоль оси x. Изображающая точка в $\mathbf{k}$-пространстве непрерывно движется от O к A (фиг. 112). Последняя эквивалентна точке A', так что мы могли бы представить себе, что тут произошел внезапный скачок назад. Или, если использовать схему повторяющихся зон § 3 гл. 3, этот процесс можно рассматривать как движение вверх и вниз по периодической кривой $OABC$ и т. д.

---

[1]) По-видимому, в молекулярных кристаллах экситонный механизм миграции энергии установлен довольно надежно.— *Прим. ред.*

В координатном пространстве электрон, выходя из точки O, ускоряется, но замедляется при приближении к точке A. Затем направление движения изменяется на обратное, электрон доходит до точки B, снова ускоряется и т. д. В точке A происходит брэгговское отражение, электрон не может пройти в область



Фиг. 112. Электрон, движущийся в электрическом поле (одномерная модель).

а — траектория в k-пространстве; *б* — путь в координатном пространстве.

расположенную за A, так как при этом его энергия оказалась бы в запрещенной зоне. Движение электрона ограничено конечным отрезком оси x.

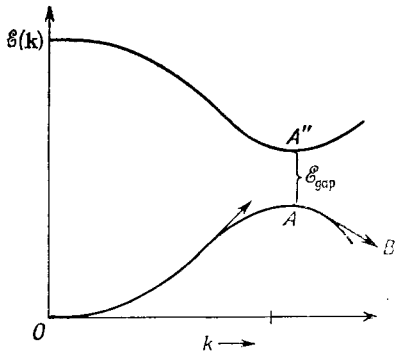
Пусть теперь имеется еще другая зона, низшая точка которой A'' соответствует энергии на $\mathcal{E}_{\text{gap}}$ большей, чем точка A. Всегда имеется возможность того, что электрон получит от электрического поля достаточно большую энергию и перейдет из A в A'' (фиг. 113).

Убедиться в справедливости сказанного проще всего, предположив, что электрическое поле постоянно. Изобразим на гра-

фике энергию eEx, получаемую электроном от поля, как функцию координаты x. Пусть электрон достиг точки A, потолка нижней зоны. Затем ему полагается отразиться назад. Однако если электрон сможет пройти дальше на расстояние

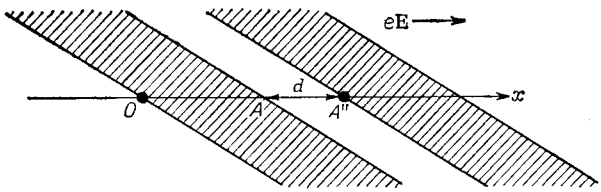
$$d = \frac{\mathscr{E}_{\text{gap}}}{eE} \qquad (6.51)$$

до точки A'', то он приобретет от поля достаточное количество энергии для преодоления энергетической щели (фиг. 114).



Фиг. 113. Вместо того чтобы идти к точке B, электрон может «перепрыгнуть» запрещенную зону и попасть в точку A''.

По существу это задача о *туннелировании*. Электрон должен проникнуть сквозь запрещенную область. В обычных задачах о туннельном эффекте (фиг. 115) барьер представляет собой область, в которой потенциал $\mathscr{V}$ больше полной энергии электрона $\mathscr{E}$ в пустом пространстве, и потому кинетическая энергия электрона под барьером оказалась бы отрицательной. Согласно квантовой механике, это означает, что волновая функция электрона пропорциональна экспоненциальному множителю с вещественным показателем:



Фиг. 114. Наклон зон в сильном электрическом поле.

$$\psi = \psi_0 e^{-\beta x}, \qquad (6.52)$$

где

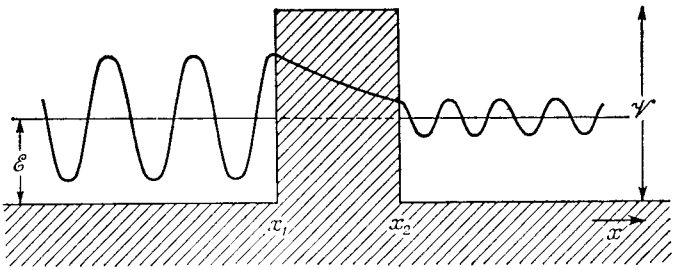
$$\beta^2 = \mathscr{V} - \mathscr{E}. \qquad (6.53)$$

Если потенциал $\mathscr{V}$ зависит от x, то для вычисления вероятности перехода можно воспользоваться методом Венцеля — Крамер-

са — Бриллюэна. При этом искомая вероятность, т. е. отношение вероятностей прохождения и отражения, дается величиной

$$P = \exp\left\{-2\int_{x_1}^{x_2}\beta(x)\,dx\right\}, \tag{6.54}$$

где x_1 и x_2 суть границы области барьера, а множитель 2 происходит от возведения в квадрат волновой функции при вычислении плотности вероятности.



Фиг. 115. Туннелирование сквозь потенциальный барьер.

Чтобы применить этот подход к нашей задаче, нужно разобраться в природе волновой функции внутри запрещенной зоны. Этот вопрос мы раньше не затрагивали. Уравнение в частных производных

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + \{\mathscr{V}(\mathbf{r}) - \mathscr{E}\}\psi = 0 \tag{6.55}$$

определенно имеет решения для любых значений $\mathscr{E}$ даже в том случае, когда $\mathscr{V}(\mathbf{r})$ представляет собой периодический потенциал, подчиняющийся условию

$$\mathscr{V}(\mathbf{r} + \boldsymbol{l}) = \mathscr{V}(\mathbf{r}). \tag{6.56}$$

Эти решения, однако, не удовлетворяют условиям Блоха и, следовательно, неприемлемы в качестве собственных функций, соответствующих периодическим граничным условиям.

Ничто все же не мешает нам использовать разложение Фурье для потенциала, как в § 2 гл. 3, и попытаться найти решение в виде

$$\psi = \sum_{\mathbf{g}} \alpha_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{g})\cdot\mathbf{r}}, \tag{6.57}$$

но с комплексными компонентами $\mathbf{k}$. Мы придем к тому же набору линейных уравнений, что и (3.14), с тем отличием, что теперь нужно явно писать

$$\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \equiv \frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}-\mathbf{g})^2, \tag{6.58}$$

ибо эта величина, строго говоря, не является уже «невозмущенной энергией», а будет всего лишь результатом действия оператора $(-\hbar^2/2m)\,\nabla^2$ на члены суммы (6.57).

Рассмотрим в одномерной модели область запрещенной зоны, т. е. случай, когда вектор $\mathbf{k}$ находится вблизи границы зоны, соответствующей волновому числу

$$\frac{1}{2}G = \frac{\pi}{a} \tag{6.59}$$

(a — кратчайшее расстояние между атомными плоскостями, перпендикулярными электрическому полю). Для свободных электронов энергия равнялась бы величине

$$\mathscr{E}^0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{2}G\right)^2. \tag{6.60}$$

При наличии возмущения $\mathscr{V}_G$ мы должны, как и в случае (3.16), решить детерминантное уравнение

$$\left\{\frac{\hbar^2}{2m}k^2 - \mathscr{E}\right\}\left\{\frac{\hbar^2}{2m}(k-G)^2 - \mathscr{E}\right\} = |\mathscr{V}_G|^2. \tag{6.61}$$

Как и в гл. 3 [ср. (3.19) и (3.20)], при вещественном k уравнение (6.61) не имеет решений, если энергия $\mathscr{E}$ лежит в запрещенной зоне, т. е. в области

$$\mathscr{E}^0 - |\mathscr{V}_G| < \mathscr{E} < \mathscr{E}^0 + |\mathscr{V}_G|. \tag{6.62}$$

Но теперь будем рассматривать $\mathscr{E}$ как произвольный параметр и решим уравнение относительно k. Положим

$$k = \frac{1}{2}G + \varkappa, \quad \mathscr{E} = \mathscr{E}^0 + \varepsilon, \tag{6.63}$$

считая, что величины $\varkappa$ и ε малы. Тогда приближенное решение таково:

$$\varkappa^2 \approx \frac{2m}{\hbar^2}\left[\frac{\varepsilon^2 - |\mathscr{V}_G|^2}{4\mathscr{E}^0}\right]. \tag{6.64}$$

Очевидно, что величина $\varkappa$ станет чисто мнимой при $|\varepsilon| < |\mathscr{V}_G|$. Значит, согласно (6.62) и (6.63), *волновая функция электрона с энергией внутри запрещенной зоны содержит вещественный экспоненциальный множитель.* Это совершенно правильное частное решение уравнения Шредингера, но обычно непригодное с физической точки зрения, ибо, используя его, нельзя удовлетворить

периодическим или другим простым граничным условиям для большого кристалла. Электрон просто не может распространяться на сколько-нибудь заметное расстояние в глубь кристалла. Это общее свойство волновых функций в периодическом поле уже было отмечено при рассмотрении колебаний решетки с частотой, не принадлежащей области фононного спектра (см. § 12 гл. 2).

Возвращаясь к нашей задаче о туннелировании, мы видим, что прохождение через запрещенную область можно рассчитать, используя выражение (6.54) с коэффициентом β, равным мнимой части $\varkappa$ в формуле (6.64). Если электрическое поле приводит к линейному возрастанию энергии электрона в запрещенной области, так что величина ε пропорциональна расстоянию x от центра потенциального барьера (полная ширина которого есть d), то мы получаем

$$\beta(x) = \frac{|\mathscr{V}_G|}{2\mathscr{E}^0}\left(\frac{1}{2}G\right)\left(1-\frac{4x^2}{d^2}\right)^{1/2}.$$

Далее, интегрируя, находим

$$P = \exp\left\{-\frac{\pi d\,|\mathscr{V}_G|\,(1/2 G)}{2\mathscr{E}^0}\right\} = \exp\left\{-\frac{\pi^2}{4}\frac{\mathscr{E}_{\text{gap}}^2}{\mathscr{E}^0 eEa}\right\}. \qquad (6.65)$$

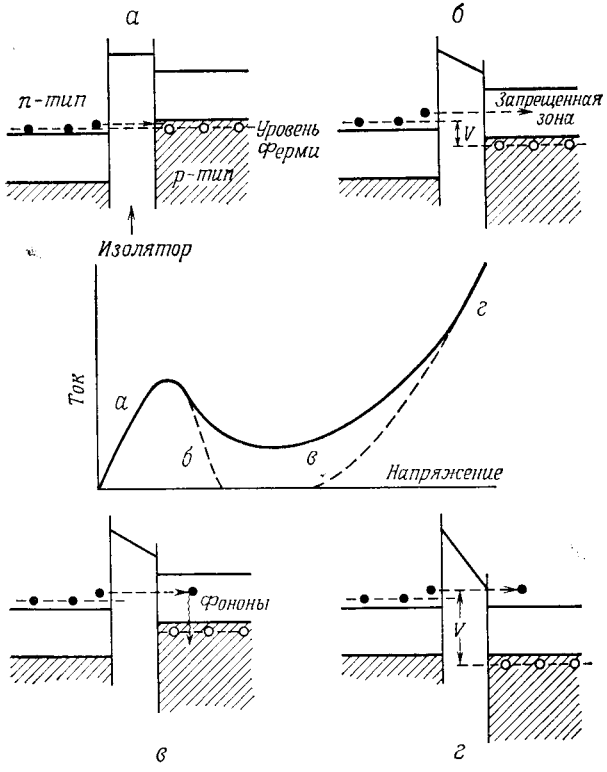
Здесь использованы равенства (6.51), (6.59) и принято во внимание, что величина $2\,|\mathscr{V}_G|$ равна ширине запрещенной зоны.

Формула (6.65) показывает, что *пробой Зинера* должен иметь место, если электрическое поле $\mathbf{E}$ будет достаточно сильное: на пути в одну постоянную решетки a электрону надо приобрести энергию, которая относится к ширине запрещенной зоны как $\mathscr{E}_{\text{gap}}/\mathscr{E}^0$. Не ясно, однако, можно ли на опыте наблюдать этот эффект, поскольку он маскируется другими более сложными явлениями, например *пробоем за счет ударной ионизации*. Последний эффект представляет собой размножение носителей заряда вследствие ионизации примесных уровней налетающим потоком электронов и дырок высокой энергии.

Очень похожий эффект имеет место в *туннельном диоде* (*диоде Эсаки*), в котором внешнее электрическое поле прилагается перпендикулярно тонкой пленке изолятора, разделяющей сильно легированные полупроводники p- и n-типов. Скорость туннелирования определяется главным образом толщиной и природой барьера, однако сам процесс туннелирования осуществляется благодаря тому, что в зоне, куда переходит носитель заряда, имеется отличная от нуля плотность незанятых состояний, и этот процесс чувствителен к точному значению энергии электрона, которое при пересечении им запрещенной области определяется внешним электрическим полем.

Например, при нулевом смещении (фиг. 116, *а*) уровень Ферми по обе стороны барьера должен располагаться на одной и той же

высоте (ср. с § 6 гл. 4). При этом небольшое внешнее напряжение, приложенное в «прямом» направлении, заставит электроны из n-области туннелировать навстречу дыркам из p-области, рекомбинируя с последними, что и обеспечивает протекание тока. Однако при большей разности потенциалов носители заряда, пройдя



Фиг. 116. Вольтамперная характеристика туннельного диода.
а — нулевое смещение; *б* — туннелирование сквозь запрещенную зону; *в* — туннелирование с участием фонона; *г* — инжекция неосновных носителей заряда.

барьер, будут попадать уже в запрещенную зону; свободное движение их там невозможно (фиг. 116, *б*). Соответственно ток будет уменьшаться, но не до нуля, поскольку носители заряда могут терять энергию благодаря взаимодействию с фононами (*туннелирование с участием фононов*, фиг. 116, *в*). Аналогичный эффект с участием фононов наблюдается и в оптике; он известен там как эффект Келдыша — Франца [1]). При еще большей разности потен-

[1]) Изложенная здесь трактовка несколько упрощена. Фактически роль фононов существенна, видимо, в условиях, когда экстремумы валентной

циалов за барьером вновь оказываются энергетически разрешенные состояния (фиг. 116, *г*). Соответственно ток опять возрастает вследствие *инжекции неосновных носителей*, т. е. проникновения электронов в материал *p*-типа и дырок в материал *n*-типа.

Аналогично обстоит дело в случае переходов, возникающих на контакте между сверхпроводниками. Здесь, однако, имеет место еще явление *когерентного туннелирования*, которое будет рассмотрено в § 10 гл. 11.

§ 9. Электроны на поверхности

При рассмотрении волновых функций электронов в гл. 3 мы считали, что они удовлетворяют циклическим граничным условиям (1.76) так, как если бы электроны находились в глубине массивного образца. Но как обстоит дело у поверхности?

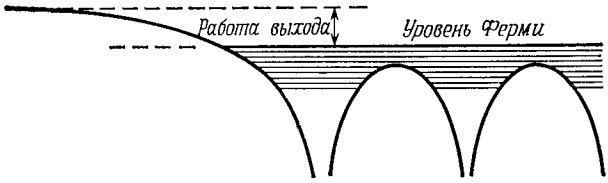
Прежде всего необходимо каким-то модельным образом описать распределение атомов, ионов и плотности электронов в приповерхностных слоях. В общем случае можно считать, что у поверхности имеет место подъем потенциала на величину *работы выхода* (фиг. 117). Последняя определяется как работа, которую нужно совершить электрону, находящемуся на уровне Ферми в глубине образца, чтобы выйти наружу, отдалившись на заметное расстояние от поверхности. Однако рассчитать точную форму барьера, который электрон должен преодолеть, чрезвычайно трудно. Даже в том случае, когда материал очищен от всех химических примесей (а это задача громадной технологической сложности), могут еще иметь место всевозможные перестройки атомной структуры и сложные изменения электронной плотности, обусловленные ненасыщенными химическими связями, действием сил изображения и пр.

Нетрудно, однако, показать, что условия на поверхности лишь незначительно повлияют на плотность обычных блоховских состояний. Волновую функцию, экспоненциально затухающую в области вне кристалла, можно сшить с линейной комбинацией уже почти вырожденных блоховских волн внутри образца; это приведет лишь к бесконечно малому сдвигу энергии. Детали процесса сшивания будут определяться точной формой барьера, но

зоны и зоны проводимости (справа и слева от перехода) расположены в различных точках зоны Бриллюэна. Как и в оптических процессах, испускание и (или) поглощение фононов обеспечивает закон сохранения квазиимпульса при таких «непрямых» переходах. С другой стороны, конечное значение плотности туннельного тока в области *в* вольтамперной характеристики (фиг. 116) обусловлено в основном наличием дозволенных состояний в запрещенной зоне. Последние могут быть связаны как с посторонними примесями, так и с «хвостами» плотности состояний, образующимися при достаточно сильном легировании полупроводника [16].— *Прим. ред.*

это не скажется на зонной структуре и тому подобных объемных свойствах материала.

Рассмотрим теперь электрон с энергией в запрещенной зоне. Как показано в предыдущем параграфе, соответствующее решение уравнения Шредингера *внутри* кристалла также определяется



Фиг. 117. Потенциальный барьер на поверхности и работа выхода.

в основном экспоненциальной функцией расстояния (6.52). Пусть она выбрана убывающей в глубь образца и гладко (т. е. по величине и по градиенту) сшита с простой экспоненциальной функцией, отвечающей электрону, который уже вышел из образца сквозь поверхностный барьер. Тем самым мы построим собственную функцию, удовлетворяющую общим условиям конечности и т. д. и притом локализованную у поверхности кристалла (фиг. 118).



Фиг. 118. Волновая функция поверхностного состояния.

Здесь полезно рассмотреть следующую вспомогательную задачу. Вместо истинного кристаллического потенциала возьмем потенциал решетки атомных потенциалов (или псевдопотенциалов) и усредним его в каждой плоскости, параллельной поверхности. Распределение потенциала останется периодическим лишь в направлении оси z — в глубь кристалла, и задача, таким образом, оказывается по существу одномерной. Будем считать, что мы нашли точное ее решение — локализованную функцию $\psi_0(z)$, которое отвечает энергии $\mathcal{E}_0$ в запрещенной зоне. Поскольку кристалл остается, по предположению, тривиально периодичным в направлениях, параллельных поверхности, теорема Блоха (1.58) должна все еще оставаться в силе применительно к трансляциям в плоскости xy. Следовательно, локализованное состояние

одномерной задачи должно порождать целую зону *поверхностных*, или *таммовских*, *состояний* вида

$$\psi_{\mathbf{k}} = \psi_0(z) \exp[i(k_x x + k_y y)]. \tag{6.66}$$

Здесь k_x и k_y — компоненты волнового вектора в плоскости, параллельной поверхности. В случае почти свободных электронов, например, следует ожидать, что соответствующий закон дисперсии будет приближенно описываться формулой

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) \sim \mathscr{E}_0 + \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2). \tag{6.67}$$

Это выражение справедливо вблизи некоторого двумерного аналога границы зоны в пространстве переменных k_x и k_y.

Фактически электронные поверхностные состояния в принципе эквивалентны поверхностным модам колебаний решетки, рассмотренным в § 12 гл. 2. Путем подходящего переобозначения переменных мы могли бы даже воспользоваться выражениями (2.138) — (2.145) для описания поверхностных электронных состояний в модели сильной связи с соответствующими граничными условиями. Однако точные значения энергии подобных состояний определяются конкретными характеристиками модели. Даже в одномерном случае очевидно, что форма барьера и его положение по отношению к «ближайшему» атому решетки будут играть решающую роль. Действительно, именно они будут определять локальное значение градиента функции ψ и, следовательно, возможность гладко сшить ее с решением в объеме. В трехмерном случае ситуация еще сложнее. Действительно, сшивание нужно провести здесь по всей поверхности, которая никогда не бывает просто плоскостью скачка электронного потенциала. Мы можем в принципе рассмотреть условия возникновения подобных состояний в данной запрещенной зоне. Однако количественный расчет энергетического спектра и других свойств поверхностных состояний весьма затруднителен из-за их чувствительности к влиянию особенностей структуры, химических примесей и полей пространственного заряда. Несмотря на эту теоретическую непредсказуемость характеристик поверхностных состояний, выяснилось, что они тем не менее играют важную роль в физике реальных полупроводниковых устройств. Это объясняется способностью названных состояний создавать ловушки для носителей заряда, центры рекомбинации, каналы короткого замыкания, добавочные емкости и прочие нежелательные эффекты. Подобные состояния оказываются существенными также в поверхностном катализе и в других химических явлениях на поверхности.

Истинные поверхностные состояния могут существовать только в том случае, когда запрещенная зона расположена ниже поверхностного потенциального барьера. Более высоким энергиям отвечают лишь квазистационарные состояния — так называемые «*мимолетные*» *поверхностные волны*, аналогичные резонансам (ср. § 12 гл. 2). К числу типичных в такой ситуации поверхностных явлений относится эмиссия электронов, возбужденных термически или оптически (см. § 5 гл. 8), а также обратный процесс: последний имеет место, если облучать поверхность потоком электронов.

Дифракция электронов высокой энергии, проходящих сквозь тонкие пленки, была рассмотрена в § 6 гл. 2 и § 3 гл. 3. *Дифракция низкоэнергетических* (*медленных*) *электронов* значительно труднее поддается количественному описанию. Для электрона, отразившегося от поверхности, нормальная составляющая волнового вектора уже не представляет собой хорошего квантового числа. Существенное условие возникновения дифракционного пика сводится к двумерному аналогу равенства (2.79):

$$\mathbf{k}'_{\parallel} = \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel}. \tag{6.68}$$

Вместо начального и конечного волновых векторов электрона и вектора обратной решетки здесь фигурируют их проекции на плоскость, параллельную поверхности [плоскость xy в случае (6.66)]. Нормальную компоненту отраженного пучка всегда можно подобрать так, чтобы выполнялось условие $|\mathbf{k}'|^2 = |\mathbf{k}|^2$, обеспечивающее сохранение энергии. При этом распространение дифрагировавшего пучка электронов оказывается возможным независимо от энергии или направления падающего пучка.

Однако чтобы вычислить интенсивность дифракции, необходимо сшить падающую и отраженную волны с соответствующей линейной комбинацией всех решений уравнения Шредингера внутри кристалла. Иначе говоря, надо учесть все элементы *комплексной зонной структуры* данного кристалла. Относительные интенсивности различных дифрагировавших пучков будут при этом зависеть от сравнительного вклада соответствующих плоских волн в эти внутренние волновые функции. Например, наиболее интенсивные пики должны наблюдаться, когда падающие электроны попадают внутрь кристалла с энергией, отвечающей запрещенной зоне обычных блоховских состояний. В этом случае ситуация близка к осуществлению полного трехмерного условия дифракции Вульфа — Брэгга (2.79). Однако и в данной области энергий могут иметь место тонкие эффекты «резонансного» характера, когда «мимолетные» поверхностные волны позволяют электронам «просочиться» в различные дифракционные пучки. Рассеяние электронов на примеси, поглощение и другие неупругие эффекты еще более усложняют интерпретацию опытов по дифракции медленных электронов.

§ 10. Рассеяние электронов примесями

В § 2 и 3 гл. 5 было показано, что потенциал заряженной примеси в металлах экранируется и принимает вид (5.29)

$$\mathcal{U}(\mathbf{r}) = \frac{Ze^2}{r} e^{-\lambda r}; \tag{6.69}$$

здесь величина λ определяется формулой (5.22). С помощью элементарной нестационарной теории возмущений легко вычислить соответствующее сечение рассеяния:

$$\sigma(\theta) = \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{(K^2+\lambda^2)^2}, \tag{6.70}$$

где $K = 2k_F \sin(\theta/2)$.

Аналогичный результат должен быть справедлив для случая рассеяния носителей заряда в полупроводнике; только теперь величина λ дается формулой (5.26), вместо m стоит m^* и еще включается множитель $1/\varepsilon^2$, учитывающий диэлектрическую проницаемость среды. Это непосредственно вытекает из принципа эквивалентного гамильтониана.

Однако эти формулы не следует понимать слишком буквально. При решении задачи о рассеянии в них используется борновское приближение, что не очень хорошо для электронов с фермиевской энергией, рассеиваемых глубокой потенциальной ямой (6.69). Лучше было бы использовать метод парциальных волн, согласно формуле (5.40), и правило сумм Фриделя. При этом по-прежнему нет никакой гарантии, что волновые функции электрона представляют собой действительно простые плоские волны, а потенциал может оказаться слишком сильным, чтобы можно было с полным основанием воспользоваться эквивалентным гамильтонианом. Наконец, рассеяние вовсе не определяется только разностью зарядов растворителя и растворенного вещества; возможно еще рассеяние из-за отличия потенциалов ионных остовов — отличие, скажем, в эффективных потенциалах (3.71) примесного иона и замещаемого им иона. Так, рассеяние происходит при введении Ag в Au несмотря на то, что они имеют одинаковую валентность и почти одинаковые атомные объемы.

При рассеянии на примеси переходного металла определяющую роль играет d-резонанс (см. § 5 гл. 5). Из выражений (3.81) и (5.40) явствует, что сечение рассеяния должно проходить через максимум при резонансной энергии (когда сдвиг d-фазы проходит через значение $\pi/2$). Заметим, однако, что этот резонанс может зависеть от взаимной ориентации магнитного момента примеси и спина рассеянного электрона (фиг. 95).

В некоторых случаях имеется небольшое добавочное *s — d-обменное взаимодействие* между спином $\mathbf{s}$ рассеянного электрона проводимости и полным спином $\mathbf{S}$ d-электронов примеси. Как

будет показано в § 6 гл. 10, гамильтониан названного взаимодействия следует писать в виде

$$\mathscr{H}_{s-d} = -\frac{J}{N}\mathbf{S}\cdot\mathbf{s}. \tag{6.71}$$

Фигурирующий здесь «обменный» параметр J обычно отрицателен. Это взаимодействие ведет к важным физическим следствиям, ибо благодаря ему при рассеянии может произойти «переворот» направления спина падающего электрона.

В полупроводнике возможно также рассеяние нейтральной примесью. Последняя возникает, например, когда на донорном примесном уровне находится электрон или дырка занимает акцепторный уровень (см. § 4 и 7 настоящей главы). Расчет рассеяния в этом случае представляет собой серьезную задачу, эквивалентную расчету рассеяния медленных электронов нейтральными атомами водорода.

§ 11. Адиабатический принцип

Обратимся теперь к рассмотрению взаимодействия между электронами проводимости и колебаниями решетки. Очевидно, это очень сложная динамическая задача — до тех пор, пока мы не докажем, что ее можно исследовать с помощью элементарной теории возмущений. Обоснование такого подхода дается *теоремой Борна — Оппенгеймера*, к выводу которой мы сейчас и перейдем.

Напишем оператор Гамильтона всей системы ионов и электронов. Как и в гл. 2, пусть вектор $\mathbf{u}_l$ указывает положение l-го иона относительно l-го узла решетки (для простоты мы предполагаем, что элементарная ячейка содержит один атом); вектор $\mathbf{r}_i$ указывает положение i-го электрона. Полный гамильтониан равен

$$\mathscr{H} = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{u}_l^2} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \sum_{i<j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|} + \mathscr{V}(\mathbf{u},\mathbf{r}) + G(\mathbf{u}). \tag{6.72}$$

Первые два члена суть операторы кинетической энергии ионов и электронов. Следующий член описывает взаимодействие между электронами. Далее следует потенциальная энергия электронов в поле ионов (находящихся в смещенных положениях), и, наконец, слагаемое $G(\mathbf{u})$ символически представляет потенциальную энергию любых прямых взаимодействий между ионами.

Попытаемся в качестве собственных функций гамильтониана взять выражения

$$\Psi = \psi(\mathbf{u},\mathbf{r})\,\Phi(\mathbf{u}), \tag{6.73}$$

где функция ψ удовлетворяет уравнению Шредингера для электронов в статической решетке с ионами $\boldsymbol{l}$, закрепленными в точках $\mathbf{u}_l$:

$$\left\{ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \sum_{ij} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \mathscr{V}(\mathbf{u}, \mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{u}, \mathbf{r}) = \mathscr{E}_e(\mathbf{u})\,\psi(\mathbf{u}, \mathbf{r}). \tag{6.74}$$

Разумеется, названная функция может — в сущности даже должна — быть многоэлектронной; будем предполагать еще, что мы в состоянии найти собственные значения этой задачи, $\mathscr{E}_e(\mathbf{u})$, скажем, в виде набора квазичастичных уровней. Но эти собственные значения будут зависеть от $\mathbf{u}_l$; энергия электронного газа будет зависеть от положения ионов.

Подействуем теперь на эту волновую функцию оператором $\mathscr{H}$:

$$\begin{aligned}\mathscr{H}\Psi &= -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{u}_l^2}\,\Psi + \mathscr{E}_e(\mathbf{u})\,\Psi + G(\mathbf{u})\,\Psi = \\ &= \psi(\mathbf{u}, \mathbf{r}) \left\{ -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{u}_l^2} + \mathscr{E}_e(\mathbf{u}) + G(\mathbf{u}) \right\} \Phi(\mathbf{u}) - \\ &\quad - \sum_l \frac{\hbar^2}{2M} \left\{ 2\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{u}_l}\cdot\frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{u}_l} + \Phi\frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{u}_l^2} \right\}. \end{aligned} \tag{6.75}$$

Если можно пренебречь членами, написанными здесь в последней строке, то полную задачу на отыскание собственных значений уравнения $\mathscr{H}\Psi = \mathscr{E}\Psi$ мы сможем решить, потребовав, чтобы функция $\Phi(\mathbf{u})$ удовлетворяла уравнению типа уравнения Шредингера:

$$\left\{ -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{u}_l^2} + \mathscr{E}_e(\mathbf{u}) + G(\mathbf{u}) \right\} \Phi(\mathbf{u}) = \mathscr{E}\Phi(\mathbf{u}). \tag{6.76}$$

Уравнение (6.76) есть уравнение для волновой функции одних ионов. Это как раз то, что мы должны были бы написать, если бы попытались непосредственно квантовомеханически решить задачу о динамике решетки (см. § 1 гл. 2), с тем исключением, что здесь к прямому взаимодействию между ионами добавляется член $\mathscr{E}_e(\mathbf{u})$, представляющий собой полную энергию системы электронов как функцию конфигурации ионов. Эта величина есть *адиабатический* вклад электронов в энергию решетки. Он равен изменению их энергии, обусловленному тем, что распределение электронов должно перестраиваться в соответствии с движением решетки. В принципе этот член зависит от истинной электронной конфигурации, например от числа квазичастиц, возбужденных в металле при данной температуре, но практически он очень мало чувствителен к таким деталям, и обычно его можно вычислять в предположении, что электроны находятся в своем основном состоянии.

Необходимо, однако, доказать, что можно пренебречь неадиабатическими членами в уравнении (6.75). Легко установить, что они не дают почти никакого вклада в среднее значение энергии системы в состоянии Ψ. Первый из этих членов дает нуль, ибо он приводит к интегралам типа

$$\int \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{u}_l} d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \mathbf{u}_l} \int \psi^* \psi \, d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \frac{\partial n_e}{\partial \mathbf{u}_l}, \tag{6.77}$$

где n_e — полная концентрация электронов. Второй член мал потому, что даже в худшем случае, когда электроны жестко связаны со своими ионами и

$$\psi(\mathbf{u}_l, \mathbf{r}_i) = \psi(\mathbf{r}_i - \mathbf{u}_l), \tag{6.78}$$

он давал бы вклад

$$-\int \psi^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{u}_l^2} d\mathbf{r} = -\int \psi^* \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{r}_i^2} d\mathbf{r} =$$

$$= -\frac{m}{M} \int \psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \mathbf{r}_i^2} d\mathbf{r}. \tag{6.79}$$

Это есть в точности кинетическая энергия электронов, помноженная на отношение m/M, т. е. величина, ничтожная по сравнению с обычными тепловыми энергиями: отношение m/M по порядку величины составляет 10^{-4} или 10^{-5}.

Эта оценка, которую мы здесь едва наметили, не учитывает недиагональных неадиабатических членов. В частности, первый из них, содержащий $\partial\psi/\partial \mathbf{u}_l$, может вызвать переходы между электронными состояниями при движении ионов. Это есть не что иное, как *взаимодействие электронов с фононами*, которое мы рассмотрим в § 13 настоящей главы. Формула (6.77) доказывает лишь, что диагональные элементы неадиабатических членов равны нулю. Во втором порядке теории возмущений мы получили бы отличные от нуля вклады в энергию решетки от недиагональных элементов этого оператора.

Адиабатический принцип важен потому, что он позволяет отделить движение ионов от движения электронов таким образом, что остается только остаточное взаимодействие между электронами и фононами. Он обосновывает наше интуитивное представление о том, что энергия электронного газа есть существенная часть полной упругой энергии твердого тела, как и предполагалось при рассмотрении энергии связи в металлах (§ 3 гл. 4). После учета этого вклада в энергию мы можем рассматривать электроны и колебания решетки как почти независимые объекты.

§ 12. Перенормировка скорости звука

Адиабатический принцип приводит нас к следующему простому рассуждению. Пусть мы рассматриваем спектр колебаний решетки, состоящей из голых ионов. К чему приведет добавление электронов?

Как это часто бывает, один результат можно получить сразу без всякого труда. Длинноволновые продольные колебания решетки точечных зарядов приводят к колебаниям плотности и к возникновению поляризационных полей, которые можно рассчитать макроскопически, совершенно так же, как в уравнениях (5.60) — (5.62). Уравнения движения положительных ионов, масса которых равна M, заряд равен Ze, а концентрация N, выглядят следующим образом:

$$M\ddot{\mathbf{x}} = -4\pi NZ^2e^2\mathbf{x}. \tag{6.80}$$

Это означает, что для продольной волны с волновым вектором $\mathbf{q}$ частота оказывается равной плазменной частоте ионов

$$\Omega_p = \left(\frac{4\pi NZ^2e^2}{M}\right)^{1/2} \tag{6.81}$$

и почти не зависит от q.

Предположим теперь, что в решетку введен электронный газ. Как показано в гл. 5, это приводит к модификации всех электростатических полей, создаваемых другими источниками. Например, напряженность извне приложенного электрического поля с волновым вектором $\mathbf{q}$ и частотой ω умножается на величину, обратную диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, определенной по формуле (5.16). Это должно относиться и к силам, обусловленным поляризацией ионной плазмы; правую часть уравнения (6.80) нужно поделить на $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, где $\mathbf{q}$ есть волновой вектор рассматриваемого колебания, а ω — истинная частота его. Это означает, что наблюдаемая частота будет

$$\nu_{\mathbf{q}}^2 = \frac{\Omega_p^2}{\varepsilon(\mathbf{q}, \nu_{\mathbf{q}})}. \tag{6.82}$$

Практически величина $\nu_{\mathbf{q}}$ мала, и ею можно пренебречь в ε (т. е. плазма колеблется медленно по сравнению со всеми электронными движениями). Используя приближенное выражение (5.21) для $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$, мы получаем

$$\nu_{\mathbf{q}}^2 \approx \frac{4\pi NZ^2e^2}{M}\,\frac{q^2}{q^2+4\pi e^2\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)}, \tag{6.83}$$

т. е.

$$\nu_{\mathbf{q}} \to q\left(\frac{NZ^2}{M\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)}\right)^{1/2}. \tag{6.84}$$

Другими словами, при $q \to 0$ скорость распространения колебаний продольной акустической ветви стремится к некоторой константе. Если концентрация свободного электронного газа есть NZ, то эта константа равна

$$s = \left(\frac{mZ}{3M}\right)^{1/2} v_F, \tag{6.85}$$

где v_F есть, как обычно, фермиевская скорость электронов. Это неплохая оценка для скорости звука в большинстве металлов; особенно хороша она для щелочных металлов. Формула (6.82) показывает, в частности, как возникает эффект Кона (§ 4 гл. 5). Групповая скорость равна производной от частоты $\nu_{\mathbf{q}}$ по q, а производная от $\varepsilon(\mathbf{q}, 0)$ имеет логарифмическую сингулярность при $q = 2k_F$.

Более последовательный подход к динамике кристаллической решетки металлов, пригодный для всех типов поляризации и для всех длин волн, мог бы состоять в следующем:

1. Надо рассчитать электронную зонную структуру идеального кристалла.

2. Далее следует рассчитать зонную структуру того же кристалла со смещенными ионами [это отвечало бы наличию фонона с волновым вектором $\mathbf{q}$, как в случае (2.49)].

3. Рассматривая разность полных энергий этих двух структур как соответствующее изменение «потенциальной энергии» [типа (2.2)], надлежит вычислить частоту $\omega_{\mathbf{q}}$ данного нормального колебания.

Вся эта программа выглядит устрашающе, так как использование адиабатического приближения оправдано лишь при условии самосогласованного расчета каждой структуры. Допустим, однако, что мы рассматриваем поперечные колебания, при которых локальный атомный объем остается неизменным. Тогда бóльшая часть энергии связи кристалла (ср. § 3 гл. 4) не меняется, и можно ограничиться рассмотрением лишь малого вклада в нее, проистекающего от деформаций поверхности Ферми. Последние можно трактовать как возмущения, обусловленные рассеянием электронов на смещенных ионах (ср. § 7 гл. 2 и § 13 настоящей главы). Рассмотрим простой случай металла с почти свободными электронами. Тогда формализм экранированного псевдопотенциала, развитый в § 3 гл. 5, точно, с полным соблюдением условия самосогласования, описывает все эффекты, обусловленные указанными смещениями. Таким образом, обнаруживается взаимосвязь между частотой $\omega_{\mathbf{q}}$ и различными фурье-компонентами экранированного ионного псевдопотенциала $w_s(\mathbf{q} + \mathbf{g})$.

Эта взаимосвязь была довольно успешно использована при интерпретации сложных дисперсионных кривых, полученных при экспериментальном исследовании спектров поперечных колеба-

ний решетки методом дифракции нейтронов (см. § 8 гл. 2). Указанная связь позволяет далее показать, вернувшись к описанию в обычном пространстве, что металл динамически ведет себя так, как если бы мы имели парные силы взаимодействия между «нейтральными псевдоатомами». Эти силы можно также интерпретировать как результат экранированного электростатического взаимодействия между облаками «псевдозаряда», обволакивающими голые металлические ионы. Однако такая картина может привести к неверным выводам при рассмотрении длинноволновых продольных колебаний решетки, когда доминируют обменные эффекты. Далее, она совершенно непригодна в случае переходных металлов и полупроводников с ковалентной связью (см. § 2 гл. 4).

§ 13. Взаимодействие электронов с фононами

Взаимодействие электронов с фононами проще всего исследовать, предположив, что электроны проводимости в металле испытывают неупругое рассеяние на колебаниях решетки точно так же, как рентгеновские лучи, нейтроны или быстрые электроны. Такой подход на первый взгляд представляется слишком наивным, однако его можно обосновать в рамках адиабатического приближения, развитого в § 11 настоящей главы. Примем целиком на вооружение теорию, развитую в § 7 и 8 гл. 2. На основании равенств (2.86) и (2.97) мы пришли к следующей формуле: матричный элемент для перехода из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$ можно записать в виде

$$\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = i\mathscr{V}_a(\mathbf{K})(\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q}), \tag{6.86}$$

где $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, а $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ или $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{g}$ в соответствии с тем, рассматриваются ли нормальные процессы или процессы переброса; $\mathbf{U}_\mathbf{q}$ есть векторная амплитуда колебания решетки с волновым вектором $\mathbf{q}$, а величина $\mathscr{V}_a(\mathbf{K})$ представляет собой матричный элемент потенциала отдельного атома или иона для этого перехода.

Смысл этого результата очень просто понять следующим образом. Возьмем квадрат модуля матричного элемента $\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$ и подсчитаем вероятность рассеяния по стандартной теории возмущений. Тогда каждый атом в решетке будет вести себя таким образом, как если бы он обладал средним сечением рассеяния, равным

$$\bar{\sigma}(\mathbf{K}) = \sigma_a(\mathbf{K}) N |\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q}|^2, \tag{6.87}$$

где $\sigma_a(\mathbf{K})$ — сечение *изолированного* атома для рассеяния на вектор $\mathbf{K}$.

Это совершенно ясная формула. Она утверждает, что каждый атом рассеивает электроны независимо, но интенсивность рассеяния зависит от смещения данного атома относительно его

соседей в решетке. *Среднее* значение фактора $|\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q}|^2$ по всем $\mathbf{q}$ появляется в теории фактора Дебая — Уоллера, рассмотренной в § 9 гл. 2; как показано в формулах (2.107) и (2.118), оно в точности равно среднеквадратичному смещению иона из своего узла, отнесенному к величине постоянной решетки. Однако, исследуя каждый процесс в отдельности, т. е. выбрав определенное значение $\mathbf{K}$, мы должны рассматривать рассеяние на совокупности смещений решетки, описываемых точно определенным волновым вектором; корреляция между смещениями соседних ионов становится при этом существенной, и рассеяние длинноволновыми колебаниями уменьшается.

Еще более ясно это видно из формул (2.86) и (2.103). Множитель $N|\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_\mathbf{q}|^2$ дает приближенное значение квадрата модуля структурного фактора. Последний пропорционален величине $S(\mathbf{K})$ — фурье-образу парной корреляционной функции атомов. Таким образом,

$$\bar{\sigma}(\mathbf{K}) = \sigma_a(\mathbf{K})\,S(\mathbf{K}). \tag{6.88}$$

Этот результат справедлив как для твердого тела, так и для жидкости. Рассеяние электронов проводимости определяется радиальной функцией распределения атомов жидкости.

Когда мы перейдем к рассмотрению электрического сопротивления и т. д., мы подробнее исследуем этот структурный фактор и проанализируем роль вкладов от различных частот колебаний решетки. Придется также учесть изменение энергии электрона при рассеянии, как в равенстве (2.101). Пока мы заметим лишь, что адиабатический принцип позволяет обосновать формулу (6.87), ибо он дает нам возможность рассматривать решетку как замороженную в произвольной конфигурации, а затем рассчитывать рассеяние электронов при таком слегка непериодическом расположении ионов. Единственный динамический эффект движения ионов состоит в упомянутом только что изменении энергии электронов.

Задача о взаимодействии электронов с фононами, таким образом, сводится в основном к вычислению величины $\sigma_a(\mathbf{K})$. Если бы атом создавал только слабый потенциал $\mathscr{V}(\mathbf{r})$, жестко с ним связанный, то тогда для дифференциального сечения рассеяния в единичный телесный угол Ω, согласно элементарной квантовой механике, в борновском приближении мы имели бы

$$\frac{\partial\sigma_a}{\partial\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 N}\right)^2 |\mathscr{V}_a(\mathbf{K})|^2. \tag{6.89}$$

В этой формуле величина

$$\mathscr{V}_a(\mathbf{K}) = N\int \mathscr{V}_a(\mathbf{r})\,e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}\,d\mathbf{r} \tag{6.90}$$

есть фурье-образ потенциала иона, нормированный на элементарную ячейку кристалла.

Однако, как указывалось в § 9 гл. 3, истинная потенциальная яма атома или иона оказывается слишком глубокой, чтобы можно было вычислять эффективное сечение рассеяния в борновском приближении. Гораздо уместнее здесь была бы формула (3.78), полученная по методу парциальных волн, или какая-нибудь другая точная формула для амплитуды рассеяния. В частности, мы можем воспользоваться методом псевдопотенциала, развитым в § 6 и 9 гл. 3, рассматривая взаимодействие электронов с фононами по той же схеме, что и структуру зон.

Это наводит на мысль заменить фурье-компоненту $\mathscr{V}_a$ в формуле (6.89) на соответствующую фурье-компоненту атомного псевдопотенциала. Однако изменение потенциала, обусловленное смещением иона, должно отражать любые эффекты, связанные с перераспределением плотности заряда в электронном газе. Как мы видели в § 3 гл. 5, эти эффекты можно приближенно учесть, поделив фурье-компоненты голого ионного потенциала на диэлектрическую проницаемость.

Короче говоря, корректная процедура такова. Прежде всего вместо суперпозиции «атомных» потенциалов (2.83) следует взять суперпозицию *псевдоатомных* потенциалов (5.35). При этом вместо формулы (6.89) получим

$$\frac{\partial\sigma_a}{\partial\Omega} = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2 N}\right)^2 |w_s(K)|^2, \tag{6.91}$$

где $w_s(K)$ — фурье-образ «потенциала» нейтрального псевдоатома. Формула (6.91) не учитывает всех порядков теории возмущений по потенциалу рассеяния; кроме того, она довольно ненадежна при больших значениях K, так как приближение линейного экранирования несправедливо в области атомного остова. Но все же эта формула дает нам удовлетворительное самосогласованное приближение для простых металлов с почти свободными электронами.

Поведение величины $w_s(K)$ во всех простых металлах примерно одно и то же. Как мы видели в § 3 гл. 5, псевдопотенциал *голого* иона, $w_b(r)$, содержит дальнодействующее кулоновское поле валентного заряда Ze. Следовательно, фурье-образ его должен вести себя [ср. с формулой (5.31)] примерно как

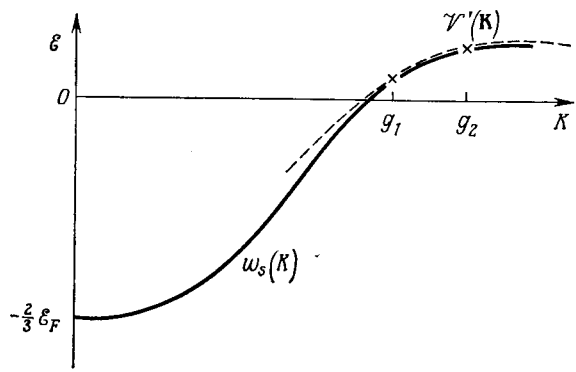
$$w_b(K) \approx -\frac{4\pi Z e^2}{K^2} + \mathscr{V}''(\mathbf{K}). \tag{6.92}$$

Слагаемое $\mathscr{V}''(\mathbf{K})$ здесь остается конечным при $\mathbf{K} \to 0$ независимо от конкретного вида функции $\mathscr{V}''(\mathbf{r})$ внутри ионного остова.

Особенность в выражении (6.92), конечно, компенсируется особенностью функции $\varepsilon(\mathbf{K})$ при $\mathbf{K} = 0$, точно так же как и в выражении (5.32). Собирая все эти результаты, можем написать

$$w_s(K) = \frac{w_b(K)}{\varepsilon(K)} \approx \frac{-4\pi ZNe^2/K^2 + \mathscr{V}^{\circ\prime}(\mathbf{K})}{1 + 4\pi e^2 \mathscr{N}(\mathscr{E}_F)/K^2} \approx \frac{-{}^2/_3 \mathscr{E}_F + (K^2/\lambda^2)\,\mathscr{V}^{\circ\prime}(\mathbf{K})}{1 + (\mathbf{K}^2/\lambda^2)}. \tag{6.93}$$

Фигурирующий здесь параметр экранирования λ определяется формулой (5.22) или, точнее, формулами (5.21) и (5.36). По существу (6.93) — это формула для матричного элемента энергии электрон-фононного взаимодействия в щелочных металлах, полученная Бардином в 1937 г. Видим теперь, что псевдоатомный форм-



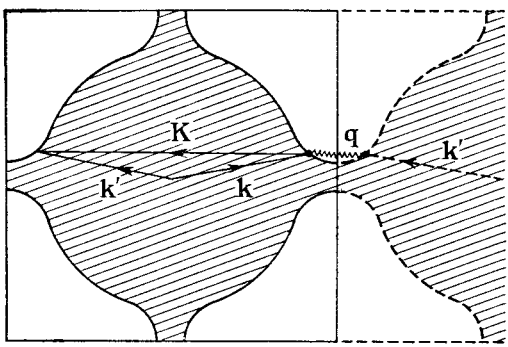
Фиг. 119. Формфактор псевдоатома.
Зонная структура определяется лишь значениями формфактора в точках g_1, g_2 и т. д., отвечающих векторам обратной решетки.

фактор (фиг. 119) играет центральную роль в теории простых металлов с почти свободными электронами. Зная величину $w_s(K)$, мы можем в принципе рассчитать закон дисперсии электронов (см. § 9 гл. 3), спектр колебаний решетки (см. § 12 настоящей главы), характеристики явлений переноса в кристаллической и жидкой фазах (см. § 5 гл. 7) и даже температуру перехода в сверхпроводящее состояние (см. § 1 гл. 11) [1]. К сожалению, фигурирующий в формуле (6.93) остовный вклад в псевдопотенциал $\mathscr{V}'(\mathbf{K})$ ни «локален» (см. § 6 гл. 3), ни однозначно определен. Поэтому корреляция между перечисленными выше свойствами отнюдь не так прозрачна, как бы нам хотелось. Жизнь редко оказывается столь безоблачной!

В этом рассуждении следует быть осторожным в одном пункте. Предположим, что мы интересуемся электрон-фононным взаимо-

[1]) См. книгу [17].— *Прим. ред.*

действием для двух электронных состояний $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, отличающихся приблизительно на вектор обратной решетки. Было бы совершенно неправильно использовать формулу типа (6.89), относящуюся к случаю свободных электронов, для вычисления соответствующего сечения рассеяния. Два рассматриваемых состояния, волновые векторы которых по виду сильно различаются, в действительности очень близки, что ясно видно на схеме повторяющихся зон. Ввиду того что они оба находятся вблизи границы зоны, каждое из них представляет собой сложную смесь плоских волн, как ука-



Фиг. 120. В схеме повторяющихся зон процессы переброса можно свести к нормальным процессам.

зывалось в § 2 и 3 гл. 3. Оказывается (как и должно быть, если теория внутренне согласована), что значение $\mathscr{V}_a(\mathbf{K})$, вычисленное как матричный элемент между правильными волновыми функциями, стремится к нулю, когда $\mathbf{K} \to \mathbf{g}$.

К этому результату можно прийти и другим путем. Переход, который выглядит как процесс переброса, будучи изображен для одной приведенной зоны, можно представить как нормальный процесс в схеме повторяющихся зон (фиг. 120). Матричный элемент, который теперь будет пропорционален величине $\mathbf{q} \cdot \mathbf{U}_\mathbf{q}$, будет обращаться в нуль вместе с волновым вектором фонона $\mathbf{q}$.

§ 14. Потенциалы деформации

В случае полупроводника, когда волновые функции довольно сложны, удобно воспользоваться феноменологическим подходом, рассматривая кристалл как упругий континуум. Колебания решетки при этом описываются как волны упругих деформаций. Например, декартовы компоненты тензора деформации в точке $\mathbf{r}$ имеют вид

$$W_{ij}(\mathbf{r}) = W_{ij}^0 e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \qquad (6.94)$$

Допустим, что локальная деформация приводит к изменению энергии носителя заряда на величину

$$\delta\mathscr{E}(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \mathscr{E}_{ij} \mathsf{W}_{ij}(\mathbf{r}), \tag{6.95}$$

где $\mathscr{E}_{ij}$ — тензор *потенциала деформации*.

Нетрудно вычислить матричный элемент для рассеяния электронов. Подобно, скажем, формуле (2.84), находим для кристалла единичного объема

$$\mathscr{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} = \int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \delta\mathscr{E}(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} = \Big(\sum_{ij} \mathsf{W}^0_{ij}\mathscr{E}_{ij}\Big)\, \delta_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'+\mathbf{q}}. \tag{6.96}$$

При рассеянии квазиимпульс сохраняется; это довольно естественно, ибо при таком рассмотрении решетка сглажена. Вероятность рассеяния пропорциональна $|\mathsf{W}^0|^2$, а последняя величина — того же типа, что и структурный фактор (6.88) в более точной теории. Для оценки коэффициентов $\mathscr{E}_{ij}$ мы можем представить себе, что весь образец подвергнут однородной деформации W^0, и определить, как меняется ширина запрещенной зоны.

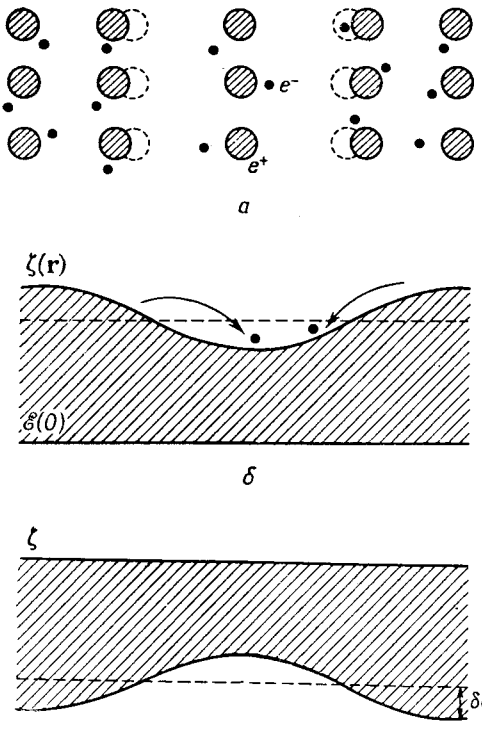
Для металла легко найти компоненту тензора $\mathscr{E}_{ij}$, соответствующую изменению объема. Рассуждения протекают в сущности так же, как в § 2 гл. 5. Переменное относительное изменение объема $\Delta(\mathbf{r})$ приводит к тому, что концентрация электронов вблизи точки $\mathbf{r}$ становится равной $n_0(1 - \Delta)$ вместо n_0. Это ведет к сдвигу уровня Ферми (для свободного электронного газа) на величину

$$\delta\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n_0\Delta(\mathbf{r})}{\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)} = \frac{2}{3}\mathscr{E}_F\Delta(\mathbf{r}). \tag{6.97}$$

В случае длинноволновых колебаний плотности можно вернуться к постоянному уровню Ферми, приняв во внимание, что часть электронов может уйти из областей повышенной концентрации. Это малое отклонение от локальной электронейтральности вызывает возникновение электрического поля, потенциал которого в точности компенсирует сдвиг уровня Ферми (фиг. 121). Таким образом, возникающий потенциал оказывается точно равным величине $-\delta\zeta(\mathbf{r})$, которую мы отождествляем с добавкой к энергии носителя $\delta\mathscr{E}(\mathbf{r})$. Следовательно, шпур тензора потенциала деформации должен равняться

$$\sum_i \mathscr{E}_{ii} = -\frac{2}{3}\mathscr{E}_F. \tag{6.98}$$

Тем самым мы строго вычислили предельное значение величины $w_s(K)$ при стремлении K к нулю в формуле (6.93). Очевидно, это свойство псевдоатомного формфактора — полностью самосогласо-



Фиг. 121. *а* — волны плотности в решетке приводят к изменению электронной плотности; *б* — уровень Ферми повышается или понижается; *в* — электроны перетекают таким образом, чтобы сохранить постоянным уровень Ферми; это приводит к возникновению деформационного потенциала.

ванное: оно выполняется точно при учете членов любого порядка в ряде теории возмущений. При любой попытке воспользоваться ячеечным потенциалом (см. § 7 гл. 3) в задаче о деформированном кристалле рассмотренный выше эффект следует учитывать как сдвиг нулевого уровня ячеечного потенциала.

ГЛАВА 7

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

> Тут не было «раз, два, три — и вперед!» Каждый начинал бежать, когда хотел, и останавливался тоже, когда хотел. Таким образом, узнать, окончен ли бег, было нелегко.
>
> *Льюис Кэррол*

§ 1. Кинетическое уравнение

Носители заряда в металле или полупроводнике могут подвергаться действию внешних полей и градиентов температуры. Они также испытывают рассеяние на примесях, колебаниях решетки и т. д. Эти эффекты должны быть сбалансированы — нас интересуют такие ситуации, в которых электрон ускоряется полем, но при рассеянии теряет избыточные энергию и импульс. В этой главе мы рассмотрим «обычные» кинетические свойства, наблюдаемые при наложении постоянных полей.

Наиболее простой подход к решению этой общей задачи основан на *кинетическом уравнении*, или *уравнении Больцмана*. Мы рассматриваем функцию $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — локальную концентрацию носителей заряда в состоянии $\mathbf{k}$ в окрестности точки $\mathbf{r}$. Строго говоря, эту величину можно определить только в терминах мелкозернистых распределений, средних по ансамблю, матриц плотности и т. д. Имеется обширная литература по этому вопросу, но она относится скорее к формальному аппарату квантовой статистической механики, чем к теории твердого тела.

Посмотрим теперь, какими способами функция $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ может изменяться во времени. Возможны процессы трех типов:

1. Носители заряда приходят в область пространства вблизи точки $\mathbf{r}$ и уходят из нее. Пусть $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ — скорость носителя в состоянии $\mathbf{k}$. Тогда в течение интервала времени t носители заряда в этом состоянии пройдут путь $t\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$. Следовательно, на основании теоремы Лиувилля об инвариантности фазового объема системы число носителей в окрестности точки $\mathbf{r}$ в момент времени t равно числу их в окрестности точки $\mathbf{r} - t\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ в момент времени 0:

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r},\ t) = f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} - t\mathbf{v}_{\mathbf{k}},\ 0). \tag{7.1}$$

Это означает, что скорость изменения функции распределения из-за *диффузии* есть

$$\left.\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right]_{\text{diff}} = -\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} = -\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla f_{\mathbf{k}}. \tag{7.2}$$

2. Внешние поля вызывают изменение волнового вектора $\mathbf{k}$ каждого носителя, согласно равенству (6.40),

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}]\right). \tag{7.3}$$

Величину $\dot{\mathbf{k}}$ можно рассматривать как «скорость» носителя заряда в $\mathbf{k}$-пространстве, так что по аналогии с равенством (7.1) имеем

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = f_{\mathbf{k}-\dot{\mathbf{k}}t}(\mathbf{r}, 0); \tag{7.4}$$

следовательно, под действием *полей* функция распределения меняется со скоростью

$$\left.\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right]_{\text{field}} = -\dot{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}]\right) \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \tag{7.5}$$

(мы использовали здесь обозначение $\partial/\partial\mathbf{k}$ для градиента в $\mathbf{k}$-пространстве — оператора $\nabla_{\mathbf{k}}$).

3. Влияние процессов рассеяния оказывается более сложным. Мы ограничимся здесь в основном упругим рассеянием. При этом функция $f_{\mathbf{k}}$ меняется со скоростью

$$\left.\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right]_{\text{scatt}} = \int \{f_{\mathbf{k}'}(1 - f_{\mathbf{k}}) - f_{\mathbf{k}}(1 - f_{\mathbf{k}'})\} Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\, d\mathbf{k}'. \tag{7.6}$$

Процесс рассеяния из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$ приводит к уменьшению $f_{\mathbf{k}}$. Вероятность этого процесса зависит от величины $f_{\mathbf{k}}$ — числа носителей в состоянии $\mathbf{k}$, и от разности $(1 - f_{\mathbf{k}'})$ — числа свободных мест в конечном состоянии. Имеется также обратный процесс, переход из $\mathbf{k}'$ в $\mathbf{k}$, который ведет к увеличению функции $f_{\mathbf{k}}$; он пропорционален величине $f_{\mathbf{k}'}(1 - f_{\mathbf{k}})$. Очевидно, надо просуммировать по всевозможным состояниям $\mathbf{k}'$. Для каждой пары значений $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ существует, однако, «собственная» вероятность перехода $Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, равная скорости перехода в случае, когда состояние $\mathbf{k}$ полностью заполнено, а состояние $\mathbf{k}'$ вакантно. Согласно *принципу микроскопической обратимости*, та же функция дает и скорость перехода из $\mathbf{k}'$ в $\mathbf{k}$, поэтому под интегралом появляется общий множитель.

Кинетическое уравнение выражает следующее: для любой точки $\mathbf{r}$ и для любого значения $\mathbf{k}$ полная скорость изменения функции $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ равна нулю, т. е.

$$\left.\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right]_{\text{scatt}} + \left.\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right]_{\text{field}} + \left.\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right]_{\text{diff}} = 0. \tag{7.7}$$

Отметим, что здесь рассматривается *стационарное*, но не обязательно *равновесное состояние*. Для последнего функция распределения обозначается через $f^0_{\mathbf{k}}$, оно осуществляется только в отсутствие полей и градиентов температуры. Если внешнее поле само

изменяется во времени, то три слагаемых в левой части (7.7) в сумме должны давать скорость изменения функции $f_{\mathbf{k}}$ под действием внешней силы (см. § 6 гл. 8).

Допустим, однако, что рассматриваемое стационарное распределение не слишком сильно отличается от равновесного. Положим

$$g_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} - f^0_{\mathbf{k}}, \tag{7.8}$$

где, как в § 5 гл. 4,

$$f^0_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\exp\{(\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \zeta)/kT\} + 1} = f^0(\mathscr{E}_{\mathbf{k}}). \tag{7.9}$$

Здесь нужно проявить некоторую осторожность. Именно, как определить функцию $f^0_{\mathbf{k}}$ в случае, когда температура зависит от координат? Будем считать, что в каждой точке можно корректно определить локальную температуру $T(\mathbf{r})$, и положим

$$g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) - f^0_{\mathbf{k}}\{T(\mathbf{r})\}. \tag{7.10}$$

Если введение локальной температуры вызывает затруднения, можно потребовать, чтобы окончательное решение удовлетворяло какому-либо дополнительному условию, например

$$\int g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, d\mathbf{k} = 0. \tag{7.11}$$

Подставляя выражение (7.8) в кинетическое уравнение (7.7) и используя равенства (7.2) и (7.5), получаем

$$-\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}]\right) \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\Big]_{\text{scatt}}, \tag{7.12}$$

или

$$-\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial f^0_{\mathbf{k}}}{\partial T} \nabla T - \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}]\right) \cdot \frac{\partial f^0_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} =$$

$$= -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\Big]_{\text{scatt}} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}[\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}]\right) \cdot \frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}. \tag{7.13}$$

С помощью формулы (7.9) и определения (6.2) это уравнение можно переписать в виде

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left\{-\frac{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \zeta}{T} \nabla T + e\left(\mathbf{E} - \frac{1}{e}\nabla\zeta\right)\right\} =$$

$$= -\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\Big]_{\text{scatt}} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar c}[\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}] \cdot \frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}. \tag{7.14}$$

Это — линеаризованное уравнение Больцмана. В нем опущен член $(\mathbf{E} \cdot \partial g_{\mathbf{k}}/\partial \mathbf{k})$ порядка E^2, соответствующий отклонениям от закона Ома. Отброшен также член $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot [\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{H}]$, тождественно равный нулю; в левую часть уравнения магнитное поле явно не входит.

Подставляя выражение (7.6) в уравнение (7.14), можно убедиться, что мы получили линейное интегро-дифференциальное уравнение относительно «добавки» $g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ к функции распределения. Функция $g_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ определяется интенсивностью электрического поля и величиной градиента температуры, входящими в неоднородный член в левой части. Далее в этой главе мы будем отыскивать решения кинетического уравнения для различных случаев в порядке увеличения сложности.

Критически настроенный читатель мог бы восстать здесь против столь простодушного использования квазиклассических представлений для описания поведения квантовомеханической системы. В самом деле, можно ли так бесцеремонно пренебрегать интерференцией между электронными волновыми пакетами?

Для ответа на подобные вопросы нужна более усовершенствованная методика, в которой используются матрицы плотности и(или) функции Грина. Как и в § 1 гл. 5, внешнее поле рассматривается как слабое возмущение равновесного состояния системы многих частиц. Оно вызывает *линейный отклик*, величина которого дает соответствующие кинетические коэффициенты. Тензор электропроводности, например, можно выразить в общем виде с помощью *формулы Кубо* [1]):

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{1}{kT} \int_0^\infty \langle j_\mu(t)\, j_\nu(0) \rangle\, dt. \tag{7.15}$$

Иначе говоря, проводимость определяется функцией *временной корреляции* (ср. § 8 гл. 2) между составляющей $j_\nu(0)$ оператора плотности тока в начальный момент времени и составляющей $j_\mu(t)$ в некоторый последующий момент t. Эту функцию надо проинтегрировать по всем значениям $t > 0$ и усреднить результат по равновесному ансамблю. Разумеется, соответствующее среднее значение самого вектора $\mathbf{j}(t)$ равно нулю. Однако как затухание *флуктуаций* тока, так и отклик системы на внешнее поле определяются в точности одними и теми же эффектами — рассеянием на примеси и т. д.

Формулы подобного вида весьма изящны. Они лежат в основе строгого доказательства ряда теорем, касающихся кинетических коэффициентов, например соотношений Онзагера в теории необратимых процессов (см. § 9 настоящей главы). Однако явно раскрыть содержание выражений типа (7.15), сведя их к таким величинам, как эффективное сечение рассеяния и т. п., далеко не просто.

[1]) Видимо, автор рассматривает здесь пространственно однородную систему единичного объема. В общем случае формула Кубо имеет более сложный вид (см., например, книгу [15], § 14). Это, однако, не влияет на последующие рассуждения.— *Прим. ред.*

Эту чрезвычайно тонкую задачу удалось решить пока что лишь для нескольких простых стандартных случаев. К нашему удовлетворению, эти усовершенствованные расчеты подтверждают почти все результаты, полученные значительно проще с помощью уравнения Больцмана [1]).

§ 2. Электропроводность

Пусть на систему наложено только электрическое поле $\mathbf{E}$ и в «бесконечной» среде поддерживается постоянная температура. С учетом выражения (7.6) получаем

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot e\mathbf{E} = -\left.\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right]_{\text{scatt}} = \int (f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}'})\, Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\, d\mathbf{k}' =$$
$$= \int (g_{\mathbf{k}} - g_{\mathbf{k}'})\, Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\, d\mathbf{k}'. \tag{7.16}$$

Это есть простое интегральное уравнение для неизвестной функции $g_{\mathbf{k}}$.

Вместо того чтобы непосредственно решать его, сделаем феноменологическое предположение:

$$-\left.\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right]_{\text{scatt}} = \frac{1}{\tau} g_{\mathbf{k}}. \tag{7.17}$$

Тем самым мы вводим *время релаксации* τ. При выключении поля любое отклонение $g_{\mathbf{k}}$ от равновесного распределения будет затухать по закону

$$-\frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial t} = \frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau},$$

или

$$g_{\mathbf{k}}(t) = g_{\mathbf{k}}(0)\, e^{-t/\tau}. \tag{7.18}$$

Принятая аппроксимация разумна, но должна быть обоснована. Это будет сделано в § 3 настоящей главы.

Подставляя определение (7.17) в уравнение (7.16), находим

$$g_{\mathbf{k}} = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot e\mathbf{E}. \tag{7.19}$$

---

[1]) Так обстоит дело лишь при исследовании классических явлений переноса. Существуют задачи, в которых использование формул типа (7.15) необходимо принципиально. К числу их относятся, например, некоторые вопросы теории сильно легированных полупроводников и полупроводников с малой подвижностью, исследование гальвано- и термомагнитных явлений в сильных магнитных полях и др. При решении этих далеко не простых задач явное «раскрытие» выражений типа (7.15) в ряде случаев удалось фактически осуществить с помощью тех или иных приближенных методов.— *Прим. ред.*

Чтобы получить электропроводность, вычислим соответствующую плотность тока

$$\mathbf{J} = 2\int e\mathbf{v}_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{k} = 2\int e\mathbf{v}_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{k} =$$
$$= \frac{1}{4\pi^3}\int\int e^2\tau\mathbf{v}_{\mathbf{k}}(\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{E})\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\frac{dS}{\hbar v_{\mathbf{k}}}\, d\mathscr{E}. \qquad (7.20)$$

Здесь при переходе от первой строки ко второй принято во внимание, что

$$\int e\mathbf{v}_{\mathbf{k}} f^0_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{k} \equiv 0,$$

использованы также формулы (2.66) и (4.6) для преобразования объемного интеграла в $\mathbf{k}$-пространстве в интеграл по изоэнергетическим поверхностям и по энергии.

Согласно § 5 гл. 4, в металле функция $(-\partial f^0/\partial \mathscr{E})$ ведет себя как δ-функция от $(\mathscr{E} - \zeta)$, поэтому остается только проинтегрировать по поверхности Ферми. Таким образом,

$$\mathbf{J} = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2\tau}{\hbar}\int \frac{\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\, dS_F}{v_{\mathbf{k}}}\cdot\mathbf{E}. \qquad (7.21)$$

Сравним это выражение с обычной макроскопической формулой

$$\mathbf{J} = \boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{E}, \qquad (7.22)$$

где $\boldsymbol{\sigma}$ — тензор. Получим

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2\tau}{\hbar}\int \frac{\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\, dS_F}{v_{\mathbf{k}}}. \qquad (7.23)$$

Чтобы вывести это выражение, исходя из формулы Кубо (7.15), мы могли бы определить величину τ как время затухания соответствующей флуктуации — фурье-компоненты тока $e\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ с волновым вектором $\mathbf{k}$. При усреднении по ансамблю вероятность такой флуктуации определяется функцией Ферми — Дирака. Это и приводит к появлению в формуле (7.23) плотности состояний вместо $1/kT$.

Обычно имеют дело с кристаллами кубической симметрии, при этом *тензор электропроводности* сводится к скаляру, помноженному на единичный тензор. В случае когда оба вектора $\mathbf{E}$ и $\mathbf{J}$ направлены по оси x, подынтегральное выражение в (7.21) есть

$$(\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{E})_x = v_x^2 E, \qquad (7.24)$$

что дает $^1/_3$ вклада от квадрата скорости, v^2E. Поэтому

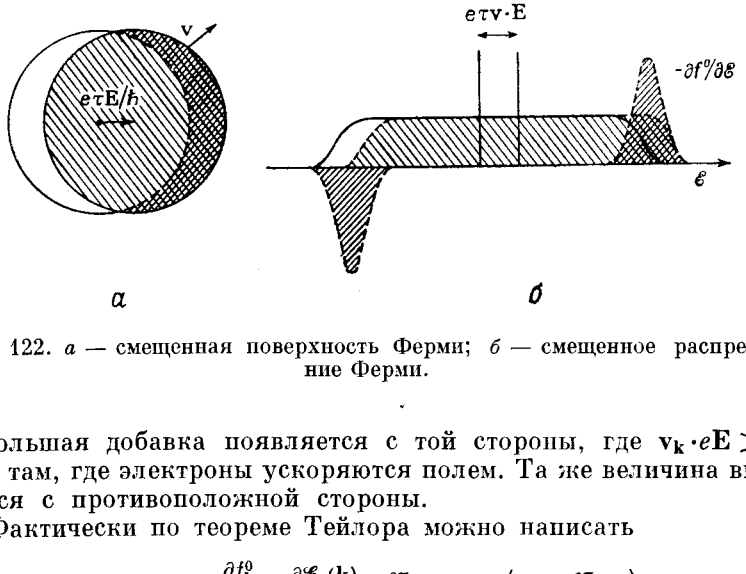
$$\sigma = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2\tau}{\hbar}\frac{1}{3}\int v\, dS_F = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2}{\hbar}\frac{1}{3}\int \Lambda\, dS_F, \qquad (7.25)$$

где мы ввели *длину свободного пробега*

$$\Lambda = \tau v. \tag{7.26}$$

Это есть основная формула для электропроводности.

Интересно посмотреть (фиг. 122), как выглядит функция распределения $f_{\mathbf{k}}$, заданная выражением (7.8). Как видно из равенства (7.19), функция $g_{\mathbf{k}}$ велика только вблизи поверхности Ферми.



Фиг. 122. *а* — смещенная поверхность Ферми; *б* — смещенное распределение Ферми.

Небольшая добавка появляется с той стороны, где $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e\mathbf{E} > 0$, т. е. там, где электроны ускоряются полем. Та же величина вычитается с противоположной стороны.

Фактически по теореме Тейлора можно написать

$$f_{\mathbf{k}} = f^0_{\mathbf{k}} - \frac{\partial f^0_{\mathbf{k}}}{\partial \mathscr{E}(\mathbf{k})} \frac{\partial \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{e\tau}{\hbar} \mathbf{E} = f^0\left(\mathbf{k} - \frac{e\tau}{\hbar}\mathbf{E}\right). \tag{7.27}$$

Это выглядит так, как будто вся сфера Ферми сдвинулась в $\mathbf{k}$-пространстве на величину $(e\tau/\hbar)\,\mathbf{E}$. Это несколько неверная интерпретация. В действительности поле не действует на состояния вблизи дна зоны, в глубине сферы Ферми. Из-за принципа Паули поле не может придать ускорения электронам в таких состояниях; по этой же причине они не рассеиваются примесью.

Отметим, однако, что электропроводность не зависит от температуры (если не считать возможной температурной зависимости τ). Эта же формула справедлива при $T = 0$, когда распределение Ферми имеет совершенно четкую границу. Можно сказать, что электропроводность выражается через смещение *жесткой поверхности Ферми*.

Заметим также, что выражение (7.27) можно представить в виде

$$f_{\mathbf{k}} = f^0(\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - e\tau\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}), \tag{7.28}$$

как будто к энергии электрона в состоянии $\mathbf{k}$ добавилась величина

$$\delta\mathscr{E}_{\mathbf{k}} = e\tau\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{E}. \tag{7.29}$$

Это в точности соответствует классической ситуации, которая имела бы место, если бы электрон со скоростью $\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ двигался в поле $\mathbf{E}$ в течение интервала времени τ. Это замечание лежит в основе *кинетического метода* решения подобных задач. Добавочная энергия, приобретаемая в промежутках между столкновениями с примесями, соответствует наличию *дрейфовой скорости* $\delta\mathbf{v}$ в направлении поля; именно

$$\delta\mathbf{v}\cdot\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathbf{v}} = e\mathbf{v}\cdot\mathbf{E}\tau, \tag{7.30}$$

или для классической частицы массы m

$$\delta\mathbf{v} = \frac{e\tau v}{mv}\mathbf{E}. \tag{7.31}$$

Пусть концентрация частиц есть n, тогда полная плотность тока равна

$$\mathbf{J} = ne\delta\mathbf{v}, \tag{7.32}$$

и, сравнивая формулы (7.31), (7.32) и (7.22), находим

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}. \tag{7.33}$$

Легко показать, что в случае свободного электронного газа формулы (7.25) и (7.33) эквивалентны. Однако для металла первая из них принципиально значительно лучше. С точки зрения теории линейного отклика еще лучше было бы написать

$$\sigma = \frac{1}{3}j_F^2\tau\mathscr{N}(\mathscr{E}_F). \tag{7.34}$$

Это выражение показывает, что электропроводность определяется только свойствами электронов на уровне Ферми, а не их полной концентрацией. Большую электропроводность металлов следует объяснять скорее большой величиной тока $j_F = ev_F$, переносимого небольшой группой электронов на вершине распределения Ферми, а не высоким значением полной концентрации свободных электронов, которым можно придать небольшую дрейфовую скорость [1]).

Основная формула (7.25) показывает также, что́ происходит, когда площадь свободной поверхности Ферми уменьшается в результате взаимодействия с границами зоны, и учитывает влияние решетки, ограничивающее эффективную скорость электронов

[1]) Большая скорость на поверхности Ферми обусловлена именно высокой полной концентрацией электронов.— *Прим. ред.*

на поверхности Ферми. Такие эффекты действительно можно наблюдать в металлах типа Bi.

С другой стороны, формула кинетической теории (7.33) удобна для полупроводников. При этом под n следует понимать концентрацию свободных носителей заряда. Обычно пишут

$$\sigma = n \mid e \mid \mu, \tag{7.35}$$

где

$$\mu = \frac{\mid e \mid \tau}{m} \tag{7.36}$$

есть *подвижность* носителей. В более общем случае считают, что электроны и дырки вносят независимые вклады в полный ток, и определяют их подвижности равенством

$$\sigma = n_e \mid e \mid \mu_e + n_h \mid e \mid \mu_h. \tag{7.37}$$

Нетрудно вывести формулу (7.35), скажем, из (7.20), принимая в качестве f^0 классическую функцию распределения [типа (4.32)] и вычисляя интегралы вида (4.36). При этом мы допускаем, что время релаксации τ может зависеть от энергии; в формулу (7.36) надо подставить его среднее значение

$$\bar{\tau} = \frac{2}{3kT} \frac{\int \mathscr{E}\tau(\mathscr{E})\, e^{-\mathscr{E}/kT} \mathscr{N}(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}}{\int e^{-\mathscr{E}/kT} \mathscr{N}(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}}, \tag{7.38}$$

где $\mathscr{N}(\mathscr{E})$ есть плотность состояний в рассматриваемой зоне. Таким образом,

$$\mu_e = \frac{\mid e \mid \bar{\tau}_e}{m_e}, \tag{7.39}$$

где m_e — эффективная масса электронов. Аналогичная формула справедлива и для дырок. Из этих формул видно, что подвижность может зависеть от температуры. С ростом T распределение размазывается и среднее время релаксации изменяется. В случае металла то обстоятельство, что τ зависит от энергии, не играет большой роли, ибо существенно только значение $\tau(\mathscr{E}_F)$.

§ 3. Вычисление времени релаксации

Мы пока еще не решили интегральное уравнение (7.16). Наиболее общее решение имеет вид

$$g_{\mathbf{k}} = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) e\mathbf{E}\cdot\mathbf{\Lambda}(\mathbf{k}), \tag{7.40}$$

где $\mathbf{\Lambda}(\mathbf{k})$ — вектор, зависящий от положения точки $\mathbf{k}$ на поверхности Ферми. Элементарное решение (7.19) получается, если взять

$$\mathbf{\Lambda}(\mathbf{k}) = \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}}, \tag{7.41}$$

откуда ясно, что $\mathbf{\Lambda}$ представляет собой *векторную длину свободного пробега* электронов. В общем случае длина вектора $\mathbf{\Lambda}(\mathbf{k})$ может быть переменной, и направление его может не совпадать с направлением скорости $\mathbf{v_k}$ на поверхности Ферми.

Иногда предполагают, что

$$\mathbf{\Lambda}(\mathbf{k}) = \tau(\mathbf{k})\,\mathbf{v_k}, \tag{7.42}$$

где $\tau(\mathbf{k})$ есть, по определению, *анизотропное время релаксации*, зависящее от положения на поверхности Ферми. Нетрудно установить, однако, что эта аппроксимация не всегда дает полное решение интегрального уравнения; к тому же не существует прямого метода вычисления функции $\tau(\mathbf{k})$.

Элементарная формула (7.19) дает, собственно, единственное простое решение кинетического уравнения. Подставим его в уравнение (7.16) и допустим еще, что рассеяние упругое, т. е.

$$Q(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\,d\mathbf{k}' = \delta(\mathscr{E} - \mathscr{E}')\mathscr{L}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\,d\Omega'\,d\mathscr{E}'. \tag{7.43}$$

Здесь $d\Omega'$ есть элемент телесного угла в направлении вектора $\mathbf{k}'$ — волнового вектора электрона после столкновения (величина вектора $\mathbf{k}'$ фиксирована теперь условием неизменности энергии при рассеянии).

Опуская с обеих сторон δ-функции от энергии Ферми, находим для точек на поверхности Ферми

$$\mathbf{v_k}\cdot\mathbf{E} = \tau\int(\mathbf{v_k} - \mathbf{v_{k'}})\cdot\mathbf{E}\mathscr{L}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\,d\Omega'. \tag{7.44}$$

Это есть функциональное соотношение, которое накладывает некоторые условия на вид функции $\mathscr{L}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$. Легко показать, что оно выполняется, когда поверхность Ферми есть сфера, и величина $|\mathbf{v_k}|$ постоянна, и, кроме того, когда

$$\mathscr{L}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \mathscr{L}(\theta). \tag{7.45}$$

Последнее означает, что уравнению (7.44) можно удовлетворить, если вероятность рассеяния зависит только от угла между двумя волновыми векторами. Доказательство этого утверждения сводится к упражнению по сферической тригонометрии, которое мы оставляем читателю.

Коль скоро названные условия выполнены, мы сразу получаем

$$\frac{1}{\tau} = \int(1 - \cos\theta)\,\mathscr{L}(\theta)\,d\Omega'. \tag{7.46}$$

Как видно, время релаксации обратно пропорционально интегралу по всем направлениям от вероятности рассеяния, но взятой с весовым множителем $(1 - \cos\theta)$. Последний увеличивает относительный вклад процессов рассеяния на большие углы. Как видно из уравнения (7.44), этот множитель происходит от

члена $(\mathbf{v_k} - \mathbf{v_{k'}})\cdot\mathbf{E}$: существен не самый факт рассеяния электрона, а то, насколько изменяется при этом компонента его скорости вдоль электрического поля.

Вероятность рассеяния можно выразить через дифференциальное эффективное сечение $\sigma(\theta)$ для рассеяния на примеси и через концентрацию последней N_i. Для длины свободного пробега Λ получим

$$\frac{1}{\Lambda} = N_i 2\pi \int_0^\pi (1-\cos\theta)\,\sigma(\theta)\sin\theta\,d\theta. \tag{7.47}$$

§ 4. Примесное рассеяние

Теперь у нас заготовлены все необходимые формулы — (6.70), (7.25) и (7.47), позволяющие «из первых принципов» вычислить электропроводность системы свободных электронов металла, содержащего заряженные примеси. Как правило, нас будет интересовать *удельное сопротивление* [1]) ρ:

$$\rho = \frac{mv_F}{ne^2\Lambda} = \frac{mv_F}{ne^2} N_i 2\pi \int_0^\pi (1-\cos\theta)\left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2}\right)^2 \frac{\sin\theta\,d\theta}{(K^2+\lambda^2)^2} =$$

$$= \frac{mv_F}{ne^2} N_i 2\pi \left(\frac{2mZe^2}{\hbar^2\lambda^2}\right)^2 \int_0^1 \frac{8z^3\,dz}{\{1+(2k_F/\lambda)^2 z^2\}^2}. \tag{7.48}$$

Здесь использовано равенство $K = 2k_F \sin(\theta/2)$, вытекающее из геометрических соображений, и введена переменная интегрирования $z = \sin(\theta/2)$.

Интеграл в (7.48) легко вычислить как функцию параметра $(2k_F/\lambda)$; мы не станем выписывать точной формулы. Важно лишь отметить, что заряженная примесь ведет себя как геометрическое препятствие с радиусом

$$R \sim \frac{2mZe^2}{\hbar^2\lambda^2}, \tag{7.49}$$

который, согласно формулам (5.22) и (3.6), по порядку величины сравним с радиусом атомной сферы. Отметим также, что сопротивление не зависит от температуры и должно быть пропорционально квадрату разности валентностей Z — *правило Линде*.

В действительности формула (7.48) дает завышенное значение сопротивления. Лучше воспользоваться выражением (5.40) для

[1]) Для краткости будем называть его просто сопротивлением.— *Прим. перев.*

поперечного сечения рассеяния, полученным по методу парциальных волн. Интегрируя по углу θ, находим

$$\frac{1}{\Lambda} = N_i \frac{4\pi}{k_F^2} \sum_{l=1}^{\infty} l \sin^2(\eta_{l-1} - \eta_l). \tag{7.50}$$

Затем можно определить сдвиги фаз, потребовав, чтобы они удовлетворяли правилу сумм Фриделя (5.43). Значительное *остаточное сопротивление*, очевидно, должна давать примесь переходного металла с d-резонансом вблизи уровня Ферми (см. § 5 гл. 5 и и § 10 гл. 6). Действительно, при этом $\eta_2 \sim \pi/2$. В случае магнитных примесей s — d-взаимодействие, зависящее от спина, также приводит к появлению *минимума сопротивления*; этот *эффект Кондо* будет рассмотрен в § 6 гл. 10.

Для вычисления подвижности, связанной с рассеянием на заряженной примеси в полупроводнике, можно поступить в сущности так же, как и при выводе формулы (7.48). Фактически время релаксации зависит от энергии:

$$\frac{1}{\tau(\mathscr{E})} = N_i v 2\pi \left(\frac{Ze^2}{\varepsilon \mathscr{E}}\right)^2 \int_0^1 \frac{{}^1/_2 z^3\, dz}{\{z^2 + \lambda^2 \hbar^2 / 8m^* \mathscr{E}\}^2}, \tag{7.51}$$

где параметр λ определяется теперь формулой (5.26); предполагается, что он несколько меньше «тепловых» значений k.

Прямым расчетом можно установить, что интеграл в формуле (7.51) довольно слабо зависит от энергии $\mathscr{E}$, поэтому τ зависит от энергии носителей в основном как $\mathscr{E}^2/v \sim \mathscr{E}^{3/2} m^{*1/2}$. Подставляя этот результат в формулу (7.38), видим, что это практически сводится к замене энергии $\mathscr{E}$ на ее среднее значение kT. Следовательно, в случае примесного рассеяния

$$\mu \sim T^{3/2} m^{*1/2}. \tag{7.52}$$

Формула такого типа фактически дает лишь очень грубое приближение, но общий качественный вывод о том, что подвижность должна увеличиваться с ростом температуры, является вполне надежным. Это означает просто, что при нагревании газа носителей заряда они движутся в среднем быстрее и потому слабее рассеиваются заряженной примесью.

§ 5. Решеточное сопротивление

Расчет так называемого *решеточного сопротивления* металлов — сопротивления, обусловленного рассеянием на тепловых колебаниях решетки, — представляет более сложную задачу. Мы можем только наметить его основную схему.

В качестве первой аппроксимации используем представление о потенциале деформации, введенное в § 14 гл. 6. Электрон «чувствует» флуктуирующий потенциал, равный по величине

$$\delta\mathscr{E} = \frac{2}{3}\mathscr{E}_F\Delta, \tag{7.53}$$

где Δ есть локальное, термически флуктуирующее относительное изменение объема. Следовательно, сопротивление должно быть пропорционально среднему квадрату флуктуации плотности, который по известному принципу классической статистической механики определяется формулой

$$\overline{\Delta^2} = NkT\beta, \tag{7.54}$$

где β — сжимаемость кристалла.

Выразив эту величину через скорость звука s и плотность D, получим

$$\overline{\Delta^2} = \frac{NkT}{Ds^2} = \frac{kT}{Ms^2}, \tag{7.55}$$

где M — масса иона. Этот результат более известен в общем виде

$$\rho_i \sim \frac{T}{M\Theta^2}, \tag{7.56}$$

показывающем, что сопротивление пропорционально абсолютной температуре. Характер зависимости от атомной массы и от температуры Дебая Θ (которая пропорциональна скорости звука s, согласно § 4 гл. 2) в общем согласуется с опытом.

Чтобы продвинуться дальше, можно использовать выражение (6.87) для эффективного сечения рассеяния произвольным ионом решетки. По формуле (7.47) найдем (обратную) длину свободного пробега

$$\frac{1}{\Lambda_i} = N2\pi \int_0^\pi \sigma_a(\theta)\, N\, |\mathbf{K}\cdot\mathbf{U_q}|^2 (1-\cos\theta)\sin\theta\, d\theta, \tag{7.57}$$

где $\sigma_a(\theta)$ — дифференциальное сечение рассеяния «свободным атомом».

Пусть рассматриваются только нормальные процессы, когда вектор рассеяния $\mathbf{K}$ равен волновому вектору фонона $\mathbf{q}$. Структурный фактор $|\mathbf{K}\cdot\mathbf{U_q}|^2$ дается формулами (2.109) и (2.110). При высоких температурах мы имеем

$$N|\mathbf{K}\cdot\mathbf{U_q}|^2 \approx \frac{kTK^2}{M\nu_q^2} \approx \frac{kT}{Ms^2} \approx \frac{\hbar^2 q_D^2 kT}{Mk^2\Theta^2} \tag{7.58}$$

(здесь вновь введена температура Дебая). Практически это то же самое, что и $\overline{\Delta^2}$ в формулах (7.54) и (7.55).

Так как величина (7.58) не зависит от $\mathbf{K}$, т. е. не зависит от угла рассеяния θ, мы можем отдельно проинтегрировать по θ. Получим

$$\frac{1}{\Lambda_i} = N\bar{\sigma}_a \frac{\hbar^2 q_D^2 kT}{Mk^2\Theta^2}, \tag{7.59}$$

где

$$\bar{\sigma}_a \equiv 2\pi \int_0^\pi \sigma_a(\theta)(1-\cos\theta)\sin\theta\, d\theta \tag{7.60}$$

есть полное сечение рассеяния изолированным атомом, вычисленное с весовым множителем $(1-\cos\theta)$, учитывающим изменение импульса в направлении поля.

С помощью формулы Линдемана для температуры плавления (2.117) это выражение можно еще более упростить:

$$\frac{1}{\Lambda_i} \approx N\bar{\sigma}_a \frac{2}{3} x_m^2 \frac{T}{T_m}, \tag{7.61}$$

где x_m есть константа, фигурирующая в формуле (2.117) и приблизительно равная 0,2; T_m — температура плавления. Можно пойти еще дальше, предположив, что сечения рассеяния ионом и заряженной примесью в основном одинаковы. Несколько преобразуя формулу (7.49), получаем нечто вроде

$$\Lambda_i \sim 50a \frac{T_m}{T}, \tag{7.62}$$

где длина a определена так, что a^3 есть объем элементарной ячейки. Это означает, что длина свободного пробега электрона в металле при температуре плавления составляет примерно 50 постоянных решетки. Это не вполне точно, но порядок величины все же получается правильный.

Чтобы найти само сопротивление, надо скомбинировать формулы (7.59) или (7.62) и (7.33). Получим

$$\rho_i = \frac{mv_F}{ne^2\Lambda_i}. \tag{7.63}$$

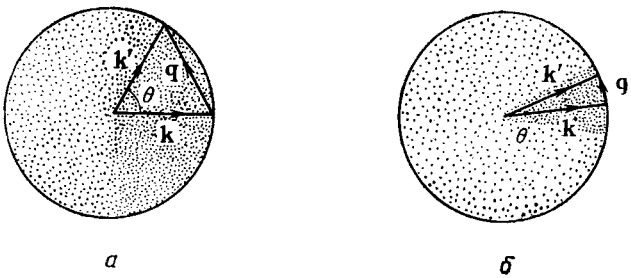
Этот результат приближенно справедлив для свободного электронного газа. Формула (7.63) уточняет грубое функциональное соотношение (7.56).

При низких температурах положение сложнее. Структурный фактор (7.58) был вычислен в рамках классической статистики. При переходе к низким температурам надо заменить, скажем, величину $(kT/\hbar v_q)$ на среднее число заполнения $\bar{n}_q$, определенное

по формуле (2.46) [1]). Получим

$$N|\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2 \approx \frac{kT}{Ms^2}\left\{\frac{\hbar\nu_{\mathbf{q}}/kT}{\exp(\hbar\nu_{\mathbf{q}}/kT)-1}\right\}. \tag{7.64}$$

Этот сомножитель в интеграле (7.57) эффективно приводит к обрезанию интегрирования по угловой переменной. Вероятность рас-



а *б*

Фиг. 123. Электрон-фононные нормальные процессы.
а — при высоких температурах; *б* — при низких температурах.

сеяния быстро падает, если поглощаться или испускаться должны фононы, частота которых слишком велика, чтобы они могли возбуждаться термически. Иначе говоря, практически исключаются процессы рассеяния, для которых

$$\hbar\nu_{\mathbf{q}} > kT. \tag{7.65}$$

В модели Дебая для нормальных процессов (фиг. 123) в случае сферической поверхности Ферми это условие равносильно следующей связи между величиной q и углом рассеяния θ:

$$\frac{q}{2k_F} = \sin\frac{\theta}{2} > \frac{q_D}{2k_F}\frac{T}{\Theta}. \tag{7.66}$$

Можно более или менее точно вычислить длину свободного пробега в предположении, что сечение $\sigma_a(\theta)$ слабо зависит от угла θ и его можно вынести за знак интеграла как константу. Тогда на основании (7.57) получим

$$\frac{1}{\Lambda_i} = N\bar{\sigma}_a \frac{\hbar^2 q_D^2 kT}{Mk^2\Theta^2}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \int_0^{\Theta/T} \frac{4z^4\,dz}{e^z-1}, \tag{7.67}$$

где переменная интегрирования

$$z = \frac{\hbar\nu_{\mathbf{q}}}{kT} = \left(\frac{q}{q_D}\right)\left(\frac{\Theta}{T}\right). \tag{7.68}$$

[1]) Энергия нулевых колебаний не входит в формулу (7.64). Для доказательства этого требуется подробный анализ процесса рассеяния с учетом различия между испусканием и поглощением фонона.

При высоких температурах, когда отношение Θ/T мало, интеграл стремится к $(\Theta/T)^4$, и мы снова приходим к результату (7.59). При низких температурах интеграл стремится к постоянному значению 124,4 и сопротивление оказывается пропорциональным T^5. Эта сильная температурная зависимость решеточного сопротивления представляет собой характерный квантовый эффект, подобно дебаевскому закону T^3 для теплоемкости.

Происхождение этой зависимости можно понять следующим образом. Эффективное сечение рассеяния, будучи интегралом по углам, включающим множитель

$$(1-\cos\theta)\sin\theta\,d\theta = 8\sin^3\left(\frac{\theta}{2}\right)d\left(\sin\frac{\theta}{2}\right), \tag{7.69}$$

очень чувствительно к величине угла обрезания, навязываемого множителем (7.64). Определив величину угла обрезания из неравенства (7.66), получим, что интеграл должен вести себя как

$$\int_0^{(q_D/2k_F)(T/\Theta)} 8\sin^3\left(\frac{\theta}{2}\right)d\left(\sin\frac{\theta}{2}\right) \sim \left(\frac{T}{\Theta}\right)^4 \tag{7.70}$$

в полном соответствии с формулой (7.67). Длинноволновые фононы весьма малоэффективны в качестве источника сопротивления, ибо в результате рассеяния на них направление движения электрона может измениться лишь на малый угол, линейно уменьшающийся с температурой.

Подставив выражение (7.67) в (7.63), получим формулу, известную как *закон Блоха — Грюнайзена*. Сопротивление многих металлов при низких температурах приближенно подчиняется этому закону, но его не следует принимать безоговорочно по следующим причинам:

1. Предполагалось, что электроны рассеиваются упругим образом. На самом деле это не так, но если провести формальное рассмотрение процессов взаимодействия между электроном и фононами, в которых последние могут рождаться и уничтожаться, с учетом того, что электрон может терять и приобретать энергию, то результат окажется почти таким же. В формуле (7.67) вместо прежнего интеграла появится

$$\int_0^{\Theta/T} \frac{4z^5\,dz}{(e^z-1)(1-e^{-z})}$$

с таким же асимптотическим поведением, как и раньше, при малых и больших значениях T.

2. Предположение о дебаевском виде спектра фононов является очень сильным упрощением, принятым только ради удобства. Следует по отдельности учитывать вклады продольных и поперечных колебаний.

3. Функция $\sigma_a(\theta)$ не есть константа, и, следовательно, ее нельзя выносить из-под знака интеграла в (7.57). Сечение $\sigma_a(\theta)$ определяется формулами (6.89) и (6.93). В частности, $\sigma_a(\theta)$ начинает уменьшаться, когда угол θ превышает, скажем, 20—30°; это сказывается на температурной зависимости сопротивления.

4. Наиболее существенный источник ошибок связан с пренебрежением процессами переброса. Как показано в § 7 гл. 2, в случае, когда вектор $\mathbf{K}$ выходит за пределы зоны Бриллюэна, вместо него надо брать

$$\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{g}, \tag{7.71}$$

где $\mathbf{g}$ — вектор обратной решетки. Ниоткуда не следует, что подобные значения $\mathbf{K}$ не надо учитывать в формуле (7.57); сечение рассеяния атомом, $\sigma_a(\theta)$, отлично от нуля и при $\theta = \pi$, когда $K = 2k_F$. Это превышает q_D — дебаевское предельное значение волнового вектора.

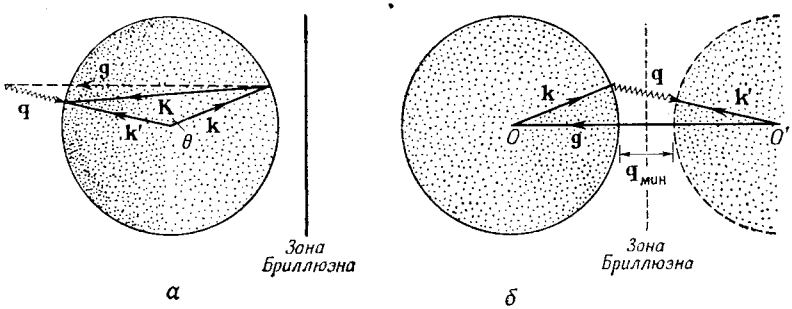
Трудность с учетом роли процессов переброса в электросопротивлении заключается просто в усложнении геометрии задачи. Даже в случае высоких температур при подстановке вектора (7.71) в исходную величину в (7.58) выясняется, что «структурный фактор» уже не является независимым от угла рассеяния — появляется добавочный множитель K^2/q^2, который может значительно превышать единицу. Это видно на фиг. 124, *а*, где K, очевидно, намного больше, чем q. Для таких больших значений угла θ дифференциальное сечение рассеяния $\sigma_a(\theta)$ может быть невелико, но относительный вклад их в сопротивление значительно увеличивается благодаря множителю $(1 - \cos\theta)$.

Малые значения q, нужные для некоторых процессов переброса, существенны также для объяснения температурной зависимости сопротивления. Как следует из неравенства (7.66), эти процессы не «вымораживаются» вплоть до низких температур. Еще яснее это можно увидеть, изобразив треугольник векторов (фиг. 124, *а*) в схеме повторяющихся зон (фиг. 124, *б*). При этом минимальное значение q для процесса переброса оказывается, очевидно, равным минимальному расстоянию между поверхностью Ферми в одной зоне и ее повторным изображением в следующей.

Если поверхность Ферми вытянута по направлению к границе зоны, то минимальное значение q уменьшается, вследствие чего вклады в интеграл (7.57), пропорциональные множителю K^2/q^2, возрастают. Могло бы показаться даже, что сопротивление ρ_i должно иметь особенность, когда поверхность Ферми касается границы зоны. В этом случае, как указывалось в § 13 гл. 6, матричный элемент электрон-фононного взаимодействия для таких процессов обращается в нуль.

Не существует простой формулы, которая описывала бы вклад процессов переброса в электрическое сопротивление. Тем

не менее общие соображения, которые привели нас к формулам (7.56) и (7.67), по-прежнему остаются в силе, хотя последнее выражение и нельзя считать точным результатом теории. Можно понять всю физику явления, но окончательный результат получается только с помощью кропотливого численного расчета. Отметим одно обстоятельство: согласно формуле (6.93), для больших значений K, т. е. для больших углов θ, эффективное сечение рассеяния электрона на атоме явно зависит от величины $\mathscr{V}'$ — «остовного» потенциала псевдоатома. Это должно отражаться на



Фиг. 124. Электрон-фононные процессы переброса.
а — на сфере, соответствующей свободным электронам; *б* — в схеме повторяющихся зон.

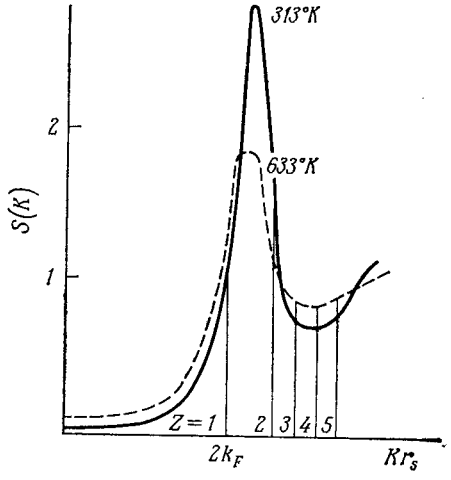
сопротивлении, однако столь же заметную роль в этом отношении может играть другой эффект, также вызываемый потенциалом $\mathscr{V}'$: искажение поверхности Ферми и смешивание волновых функций вблизи границы зоны.

Аналогичный расчет для *жидкого* металла фактически намного легче. Разумно принять модель почти свободных электронов. Тогда с помощью формул (6.88), (6.91), (7.25) и (7.47) мы придем к выражению

$$\rho_L = \frac{3\pi}{4} \frac{1}{\hbar^2 e^2 v_F^2 k_F^4} \frac{1}{N} \int_0^{2k_F} |w_s(K)|^2 S(K) K^3 dK. \qquad (7.72)$$

Главную роль здесь играют псевдоатомный формфактор $w_s(K)$ и структурный фактор жидкости $S(K)$. Последний можно определить экспериментально с помощью дифракции нейтронов или рентгеновских лучей. Действительно, в большинстве жидких металлов атомы располагаются столь сходным образом, что после приведения к одинаковому атомному радиусу величину $S(K)$ можно приближенно изобразить единой стандартной кривой (фиг. 125). При небольших значениях K структурный фактор мал,

поскольку плотность распределения атомов приблизительно однородна. Здесь фактически еще справедлива классическая формула (7.54). Однако вклад от первой координационной сферы в радиальную функцию распределения $P(R)$ [ср. (2.103)] дает пик в функции $S(K)$, за которым она колеблется вблизи единичного значения. Диаметр сферы Ферми, $2k_F$, зависит от валентности Z. Соответственно в случае щелочных металлов верхний предел интегрирования в формуле (7.72) не достигает точки максимума $S(K)$, а при $Z = 2$ этот предел попадает в провал кривой за ее пиком.



Фиг. 125. Типичное поведение структурного фактора жидкого металла.
Показано, как меняется структурный фактор с температурой; приведены также значения $2k_F$ для различных валентностей металла.

Поскольку дальний порядок, приводящий к возникновению зон Бриллюэна и т. п., в данном случае отсутствует, различие между нормальными процессами и процессами переброса лишается смысла. Тем не менее из-за наличия под интегралом весового множителя геометрического происхождения, K^3, основной вклад в интеграл дают значения K, близкие к $2k_F$. По этой причине доминирующую роль по-прежнему играет «остовный» псевдопотенциал $\mathscr{V}''$. Возрастание сопротивления при плавлении металла можно объяснить изменением структурного фактора для больших значений K. Происходит переход от электрон-фононных процессов переброса (их эффект остается пропорциональным T) к рассеянию со значениями K вблизи максимума функции $S(K)$. Этот максимум уже есть величина порядка единицы; фактически он может еще уменьшиться при повышении температуры.

§ 6. Подвижность носителей

Задача о рассеянии носителей заряда на колебаниях решетки в полупроводниках оказывается в общем значительно более простой. Поскольку обычно считается, что все носители находятся в небольшой области $\mathbf{k}$-пространства вблизи минимума $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, возможное изменение вектора $\mathbf{k}$ в акте рассеяния невелико.

Поэтому можно использовать метод потенциала деформации, см. § 14 гл. 6. Вероятность рассеяния пропорциональна величине

$$|\mathcal{M}_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}|^2 \mathcal{N}(\mathscr{E}) = \Big|\sum_{ij} \mathbf{W}^0_{ij}\mathscr{E}_{ij}\Big|^2 \mathcal{N}(\mathscr{E}), \tag{7.73}$$

где $\mathbf{W}^0_{ij}$ есть амплитуда компоненты тензора деформации в упругой волне, $\mathscr{E}_{ij}$ — компонента тензора потенциала деформации.

Ввиду малости вектора $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ можно воспользоваться классической статистикой для упругих колебаний; подобно формуле (7.54), мы имеем

$$\overline{|\mathbf{W}^0_{ij}|^2} \sim kT. \tag{7.74}$$

Таким образом, время релаксации, пропорциональное обратной величине (7.73), будет вести себя как

$$\frac{1}{\tau(\mathscr{E})} \sim T\mathscr{E}^{1/2}m^{*3/2}. \tag{7.75}$$

Зависимость от энергии и от эффективной массы связана здесь с плотностью состояний в зоне [ср. (4.33)]. Подставляя это соотношение в формулы (7.38) и (7.39), получаем

$$\mu \sim T^{-3/2}m^{*-5/2}. \tag{7.76}$$

Выигрыш в подвижности вследствие малости эффективной массы весьма ощутим.

Однако и эта теория тоже слишком проста, даже при вычислении «по всей проформе» — с матричными элементами и т. д. Дело в том, что многие полупроводники характеризуются несколькими энергетическими минимумами —«*долинами*» — в зоне проводимости и соответственно называются *многодолинными* (см. § 6 гл. 6). Для них существенно междолинное рассеяние с участием фононов с большими волновыми векторами. По этой причине соотношение (7.76) практически оказывается не очень удовлетворительным.

В полупроводнике нельзя пренебрегать изменением энергии носителя заряда при испускании или поглощении фонона. Влияние этого эффекта на подвижность носителей в слабом поле невелико, но он играет главную роль при изучении явлений переноса в *сильных полях*. Пусть, например, к тонкому проводящему образцу приложено напряжение в несколько вольт. На пути между электродами электрон должен отдать соответствующее количество энергии в виде джоулева тепла — практически путем излучения некоторого числа фононов. В металле длина свободного пробега по отношению к электрон-фононным столкновениям столь мала [ср. (7.62)], что образец успел бы испариться до того, как этот механизм отдачи энергии станет неэффективным. В хорошем полупроводнике, однако, уже совсем небольшое электрическое

поле (например, напряженностью 1000 *в/см*) может привести к перегрузке этого канала отдачи энергии. В результате распределение электронов по энергии уже может оказаться неравновесным в отличие от предполагавшегося в формуле (7.38). Таким образом, мы получаем систему *горячих электронов*; соответствующая теория весьма сложна, поскольку особенности физических явлений в такой системе определяются видом матричных элементов электрон-фононного взаимодействия, формой спектров акустических и оптических колебаний решетки и структурой энергетических зон в данном материале. Общий эффект, однако, состоит в том, что происходят отклонения от закона Ома, причем в конце концов плотность тока носителей заряда оказывается почти независящей от E.

До сих пор, рассматривая задачу об электропроводности, мы предполагали также, что квазиволновой вектор $\mathbf{k}$ представляет собой хорошее квантовое число, пригодное для нумерации электронных состояний. Однако в ряде систем, например в стеклах, аморфных полупроводниках или компенсированных полупроводниках с примесными зонами (см. § 2 гл. 4, § 9 гл. 5 и § 7 гл. 6) наиболее удачным оказывается описание электронов посредством состояний, *локализованных* в различных точках образца. Проводимость при этом осуществляется лишь путем термически активированных *прыжков* с одного центра локализации на другой с испусканием или поглощением фонона такой частоты, чтобы переход был энергетически разрешен [1]).

§ 7. Кинетические коэффициенты

Пусть теперь в образце, помимо электрического поля, имеется градиент температуры. В пренебрежении влиянием размеров и формы образца кинетическое уравнение (7.14) имеет вид

$$\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot\left\{\frac{\mathscr{E}(\mathbf{k})-\zeta}{T}(-\nabla T)+e\left(\mathbf{E}-\frac{1}{e}\nabla\zeta\right)\right\}=-\left.\frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial t}\right]_{\text{scatt}}. \quad (7.77)$$

По сравнению с уравнением (7.16) мы лишь заменили здесь вектор $\mathbf{E}$ на более сложную векторную функцию от $\mathbf{k}$. В тех усло-

[1]) Фактически электроны в таких системах могут находиться, видимо, как в локализованных, так и в нелокализованных состояниях (отвечающих соответственно областям дискретного и непрерывного спектров энергии). Прыжковая проводимость имеет место, если почти все электроны сосредоточены в состояниях первого типа, т. е. при достаточно низкой температуре. При повышении температуры прыжковая проводимость сменяется обычной; однако и в этом последнем случае компоненты вектора $\mathbf{k}$ не могут служить хорошими квантовыми числами: материал не характеризуется дальним порядком в расположении атомов, соответственно чему силовое поле непериодично в пространстве.— *Прим. ред.*

виях (см. § 3 настоящей главы), когда оправдано использование времени релаксации, вид решения нам известен:

$$f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0 = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) \tau \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left[e\left(\mathbf{E} - \frac{1}{e}\nabla\zeta\right) + \frac{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \zeta}{T}(-\nabla T)\right]. \quad (7.78)$$

Подставив это выражение в интеграл типа (7.20), вычислим электрический ток

$$\mathbf{J} = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2\tau}{\hbar}\int\int \mathbf{v}_{\mathbf{k}}\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\frac{dS}{v_{\mathbf{k}}}\, d\mathscr{E}\cdot\left(\mathbf{E} - \frac{1}{e}\nabla\zeta\right) + \\ + \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2\tau}{\hbar}\int\int \mathbf{v}_{\mathbf{k}}\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\left(\frac{\mathscr{E}-\zeta}{T}\right)\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\frac{dS}{v_{\mathbf{k}}}\, d\mathscr{E}\cdot(-\nabla T). \quad (7.79)$$

Отсюда видно, что при наличии одного лишь градиента температуры должен возникнуть электрический ток — таково происхождение *термоэлектрического эффекта*.

Наиболее важный эффект, обусловленный градиентом температуры, состоит в появлении потока *тепла*. Могло бы показаться, что это есть поток энергии

$$2\int f_{\mathbf{k}}\mathscr{E}(\mathbf{k})\,\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{k},$$

но это было бы неверно. «Количество теплоты» равно «внутренней энергии» за вычетом «свободной энергии». Свободная энергия на один электрон есть химический потенциал ζ. Количество тепла, переносимого электроном в состоянии $\mathbf{k}$, составляет, следовательно, $\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \zeta$. Более строгий анализ подтверждает, что полный поток тепла (на единицу объема) равен

$$\mathbf{U} = 2\int f_{\mathbf{k}}\{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \zeta\}\,\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{k}. \quad (7.80)$$

Прежде чем рассматривать выражение для $\mathbf{U}$, отметим, что в формуле (7.78) присутствует член, пропорциональный $\nabla\zeta$; он описывает вклад в электрический ток, обусловленный изменением химического потенциала с температурой электронного газа [ср. (4.23)]. Однако в обычных условиях опыта любой такой градиент ζ проявляется лишь как одна из составляющих э. д. с., измеряемой в цепи. Поэтому мы просто опустим этот член, предполагая, что все связанные с ним эффекты можно учесть, понимая под $\mathbf{E}$ «наблюдаемое» электрическое поле.

На основании (7.78) — (7.80) можно написать следующие обобщенные уравнения переноса:

$$\mathbf{J} = e^2\mathbf{K}_0\cdot\mathbf{E} + \frac{e}{T}\mathbf{K}_1\cdot(-\nabla T), \quad (7.81а)$$

$$\mathbf{U} = e\mathbf{K}_1\cdot\mathbf{E} + \frac{1}{T}\mathbf{K}_2\cdot(-\nabla T). \quad (7.81б)$$

Входящие сюда коэффициенты (фактически это тензоры, но соответствующее обобщение является чисто формальным) определяются равенствами

$$\mathbf{K}_n \equiv \frac{1}{4\pi^3}\frac{\tau}{\hbar}\int\int \mathbf{vv}\,(\mathscr{E}-\zeta)^n\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\frac{\partial S}{v}\,d\mathscr{E}. \qquad (7.82)$$

Интегралы здесь можно вычислить с помощью общей теоремы (4.21), касающейся интегралов с функцией Ферми. Именно

$$\int \Phi(\mathscr{E})\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)d\mathscr{E} = \Phi(\zeta)+\frac{1}{6}\pi^2(kT)^2\left[\frac{\partial^2\Phi(\mathscr{E})}{\partial \mathscr{E}^2}\right]_{\mathscr{E}=\zeta}+\ldots, \qquad (7.83)$$

где теперь функция $\Phi(\mathscr{E})$ сама есть интеграл по изоэнергетической поверхности $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}$. Однако это интегрирование уже не представляет принципиальных затруднений.

В полной аналогии с формулой (7.21) мы имеем

$$\mathbf{K}_0 = \frac{1}{4\pi^3}\frac{\tau}{\hbar}\int \mathbf{vv}\frac{dS_F}{v}. \qquad (7.84)$$

Введем теперь функцию $\mathbf{K}_0(\mathscr{E})$, определенную по типу (7.84), но не для поверхности Ферми, а для произвольной поверхности постоянной энергии $\mathscr{E}$. Чтобы вычислить $\mathbf{K}_2$, надо взять функцию $\Phi(\mathscr{E}) = (\mathscr{E}-\zeta)^2\,\mathbf{K}_0(\mathscr{E})$; она обращается в нуль при $\mathscr{E} = \zeta$, и поэтому от второго члена в правой части равенства (7.83) остается только

$$\mathbf{K}_2 = \frac{1}{3}\pi^2(kT)^2\,\mathbf{K}_0(\zeta). \qquad (7.85)$$

Результат для $\mathbf{K}_1$ несколько более сложен:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{3}\pi^2(kT)^2\left[\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}}\mathbf{K}_0(\mathscr{E})\right]_{\mathscr{E}=\zeta}, \qquad (7.86)$$

Коэффициент при $\mathbf{E}$ в уравнении (7.81а) есть, конечно, электропроводность, определяемая по току, который должен измеряться в изотермических условиях ($\nabla T = 0$). Этим просто подтверждается формула (7.23); очевидно,

$$\boldsymbol{\sigma} = e^2\mathbf{K}_0; \qquad (7.87)$$

эквивалентные соотношения справедливы и для тензоров, сводящихся в случае кубической симметрии к скалярам. Фактически равенство (7.87) используется для определения кинетического коэффициента $\mathbf{K}_0$ по известной электропроводности.

§ 8. Теплопроводность

Коэффициент при градиенте температуры в формуле (7.81б), определяющей поток тепла, можно было бы назвать *теплопроводностью* электронного газа.

В действительности это было бы не совсем верно. В эксперименте условие $\mathbf{E} = 0$ не выполняется. Легче осуществить условия разомкнутой цепи, когда $\mathbf{J} = 0$. Согласно формуле (7.81а), это соответствует тому, что вдоль образца действует электрическое поле

$$\mathbf{E} = \frac{1}{e^2}\mathbf{K}_0^{-1}\mathbf{K}_1\frac{e}{T}\cdot\nabla T. \tag{7.88}$$

Подставляя это в (7.81б), получаем

$$\mathbf{U} = \frac{1}{T}\mathbf{K}_1\mathbf{K}_0^{-1}\mathbf{K}_1\cdot\nabla T - \frac{1}{T}\mathbf{K}_2\cdot\nabla T = \frac{1}{T}(\mathbf{K}_2 - \mathbf{K}_1\mathbf{K}_0^{-1}\mathbf{K}_1)\cdot(-\nabla T). \tag{7.89}$$

Это выражение надо сравнить с определением теплопроводности $\boldsymbol{\varkappa}$:

$$\mathbf{U} = \boldsymbol{\varkappa}\cdot(-\nabla T). \tag{7.90}$$

В случае металла различие пренебрежимо мало, так что

$$\boldsymbol{\varkappa} = \frac{1}{T}\mathbf{K}_2. \tag{7.91}$$

Согласно (7.85) и (7.87), можно написать

$$\boldsymbol{\varkappa} = \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2}{e^2}T\boldsymbol{\sigma}. \tag{7.92}$$

Это соотношение давно известно как *закон Видемана — Франца*. Смысл его легко понять. В процессе электропроводности каждый электрон под действием силы $e\mathbf{E}$ переносит свой заряд e. Ток, отнесенный к единичному полю, пропорционален e^2. В процессе теплопроводности каждый электрон под влиянием термической «силы» $k\nabla T$ переносит свою «тепловую энергию» kT. Поток тепла, отнесенный к единичному градиенту температуры, пропорционален величине k^2T. Отношение этих двух кинетических коэффициентов должно быть порядка k^2T/e^2; множитель $\pi^2/3$ возникает вследствие того, что мы ограничиваемся рассмотрением только фермичастиц — электронов, находящихся на поверхности Ферми.

Нетрудно показать, что закон Видемана — Франца имеет весьма общий характер. Он справедлив, если можно использовать выражение (7.40), т. е. если влияние рассеяния можно описать с помощью векторной длины свободного пробега, зависящей от положения на поверхности Ферми. Нужно, однако, чтобы рассеяние было *упругим*.

Чтобы убедиться в этом, рассмотрим явный вид функции распределения в условиях процесса теплопроводности. Согласно (7.78),

$$f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0 = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\left(\frac{\mathscr{E}-\zeta}{T}\right)\tau\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot(-\nabla T). \tag{7.93}$$

Представим графически поперечный разрез распределения Ферми. Как показано на фиг. 126, в результате добавления к f^0 выражения типа (7.93) край распределения расплывается с той стороны, где величина $\mathbf{v_k}\cdot(-\nabla T)$ положительна; другой край становится круче.

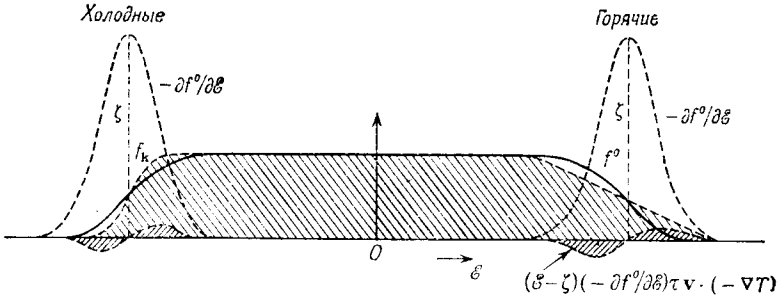
Аналитически это можно записать в виде

$$f_{\mathbf{k}} = f^0_{\mathbf{k}} - (\tau \mathbf{v_k}\cdot\nabla T)\frac{\partial f^0}{\partial T} = f^0\,(T - \tau\mathbf{v_k}\cdot\nabla T). \qquad (7.94)$$

Электроны, движущиеся против градиента температуры, как бы «горячее» на

$$\delta T = -\tau\mathbf{v_k}\cdot\nabla T. \qquad (7.95)$$

Наоборот, электроны, движущиеся в противоположном направлении, оказываются «холоднее» — их «температура» ниже средней температуры электронного газа.



Фиг. 126. Распределение Ферми в процессе теплопроводности.

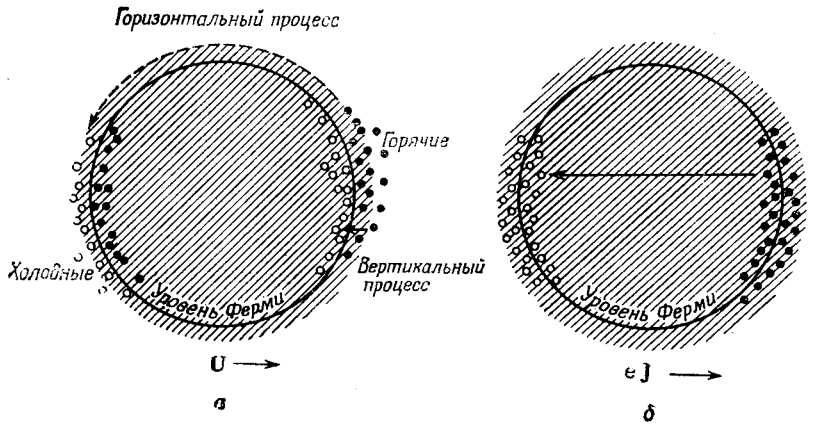
К тому же результату приводит и кинетическая трактовка. В область с температурой T электроны, обладающие скоростью $\mathbf{v}$, попадают, пройдя интервал $\tau\mathbf{v}$. Область, которую они оставили и в которой они в последний раз испытали термализующее рассеяние, находится при температуре $T + \delta T$. Следовательно, «температура» этих электронов выше на δT.

Таким образом, в экспериментальных условиях измерения теплопроводности суммарного переноса электронов нет — нет никакого потока заряда. Поток тепла отличен от нуля вследствие того, что в одну сторону идут «горячие» электроны, а в другую — такое же число «холодных». Это показано на фиг. 127, *а*. Справа изображены электроны, возбужденные над уровнем Ферми, слева — оказавшиеся ниже его.

Посмотрим теперь, каким способом это распределение может релаксировать благодаря рассеянию. В результате рассеяния горячий электрон может попасть прямо на другую сторону сферы Ферми, изменив направление движения на обратное. Назовем

условно этот процесс *горизонтальным*. Акты рассеяния такого типа ведут также к уменьшению электропроводности (см. фиг. 127, *б*). Они являются *упругими*, и для них справедлив закон Видемана — Франца.

Однако возможны и *вертикальные* переходы, при которых «горячий» электрон теряет всю свою избыточную энергию и «сваливается» под уровень Ферми. Такой процесс слабо влияет на электрический ток, но оказывается столь же эффективным в ограничении потока тепла, как и рассеяние на большие углы.



Фиг. 127. Распределения электронов и процессы рассеяния.
а — при теплопроводности; *б* — при электропроводности.

Вертикальные переходы, по определению, являются *неупругими*. Их не бывает при рассеянии на примеси, и в этом случае теплопроводность подчиняется закону Видемана — Франца. Другими словами, поскольку сопротивление ρ постоянно, имеет место зависимость $\varkappa \sim T$. Вертикальные процессы не очень существенны также при рассеянии на фононах в случае высоких температур, ибо при этом максимальная энергия, которую может приобрести или потерять электрон, равна максимальной энергии фонона, т. е. $k\Theta$. Эта величина меньше размазки распределения Ферми вблизи уровня Ферми (порядка kT); поэтому закон Видемана — Франца оказывается справедливым и для решеточного сопротивления в предельном случае высоких температур. Поскольку в этом случае сопротивление ρ_i пропорционально T, теплопроводность $\varkappa_i$ должна стремиться к константе.

Однако при низких температурах средняя энергия, приобретаемая или теряемая электроном при рассеянии, равна средней энергии фонона при данной температуре, т. е. должна быть порядка kT. Этого вполне достаточно, чтобы вывести электрон из слоя

«термической размазки» и сделать «горячий» электрон «холодным» или наоборот.

Вывод формулы, соответствующей этому случаю, требует, очевидно, подробного рассмотрения различных процессов, в которых возникают или уничтожаются фононы. Грубую оценку можно получить в предположении, что все процессы рассеяния одинаково эффективны в ограничении потока тепла. Это означает, что при расчете «времени релаксации» по образцу формулы (7.46) можно опустить множитель $(1 - \cos\theta)$, учитывающий изменение компоненты скорости электрона в направлении поля.

Но при низких температурах в интеграле (7.70) множитель $(1 - \cos\theta) = 2\sin^2(\theta/2)$ становится существенным. Поэтому в прежнем приближении, в котором обрезается интегрирование по угловой переменной, мы должны опустить множитель $(T/\Theta)^2$. Вычисляя, подобно (7.67), «время релаксации для теплопроводности», мы получили бы

$$\frac{1}{\tau} \sim \frac{T^3}{M\Theta^4} \tag{7.96}$$

вместо закона T^5 в случае электропроводности. Подставляя эту величину в формулу (7.84) и используя формулы (7.85) и (7.91), находим

$$\varkappa_i \sim \frac{M\Theta^4}{T^2}. \tag{7.97}$$

Такая зависимость действительно наблюдается — ниже температуры Дебая процессы электрон-фононного взаимодействия приводят к тому, что *отношение Лоренца* имеет вид

$$\frac{\varkappa_i}{\sigma_i T} \sim \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \tag{7.98}$$

вместо постоянного значения $(\pi^2/3)\,(k/e)^2$, отвечающего закону Видемана — Франца (7.92). Однако при предельно низких температурах, когда остаточное сопротивление (§ 4 гл. 7) обусловлено упругим рассеянием на примеси, рассматриваемое отношение вновь возвращается к значению *числа Лоренца*, фигурирующему в (7.92).

Конечно, при вычислении теплопроводности надо было бы учесть и вклад процессов переброса, но это, как мы знаем, сложная вычислительная задача.

§ 9. Термоэлектрические эффекты

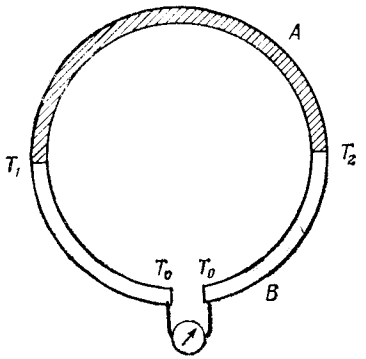
Из общих уравнений (7.81а) и (7.81б) видно наличие взаимосвязи между потоками электричества и тепла. Пусть, например, в образце в условиях разомкнутой цепи создан градиент темпе-

ратуры. Полагая $\mathbf{J} = 0$ в уравнении (7.81а), получаем (считая коэффициенты скалярами)

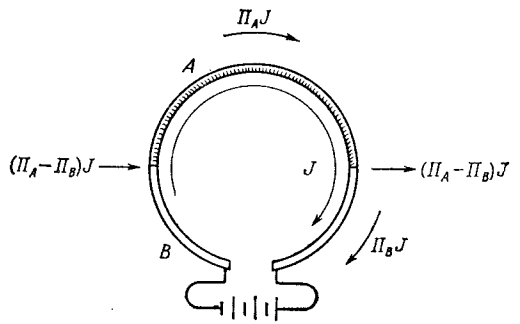
$$\mathbf{E} = \frac{1}{eT}(\mathsf{K}_0^{-1}\mathsf{K}_1)\nabla T = Q\nabla T \tag{7.99}$$

— в цепи имеется э. д. с.

Чтобы обнаружить и измерить этот эффект, составим из двух проводников — металлов A и B — замкнутую цепь, так чтобы контакты находились при различных температурах T_1 и T_2;



Фиг. 128. Эффект Зеебека.



Фиг. 129. Эффект Пельтье.

в некоторой промежуточной точке, температура которой равна T_0, включим вольтметр. Э. д. с. в цепи, по определению, равна интегралу от напряженности поля $\mathbf{E}$ вдоль цепи

$$\phi = \int_0^1 E_B\,dx + \int_1^2 E_A\,dx + \int_2^0 E_B\,dx =$$

$$= \int_2^1 Q_B\frac{\partial T}{\partial x}dx + \int_1^2 Q_A\frac{\partial T}{\partial x}dx = \int_{T_1}^{T_2}(Q_A - Q_B)\,dT. \tag{7.100}$$

Возникшее в цепи напряжение оказывается функцией разности температур контактов и разности *абсолютных дифференциальных термоэлектродвижущих сил* Q двух металлов. Это хорошо известный *эффект Зеебека* (фиг. 128).

Существует и другое явление, связанное с кинетическим коэффициентом K_1, фигурирующим в уравнениях (7.81). Предположим, что температура поддерживается постоянной вдоль цепи (фиг. 129), т. е. $\nabla T = 0$. Согласно (7.81а),

$$\mathbf{U} = e\mathsf{K}_1\mathbf{E}, \qquad \mathbf{J} = e^2\mathsf{K}_0\mathbf{E}, \tag{7.101}$$

и, следовательно,

$$\mathbf{U} = \frac{1}{e}\mathsf{K}_0^{-1}\mathsf{K}_1\mathbf{J} = \Pi\,\mathbf{J}. \tag{7.102}$$

Создадим теперь с помощью батареи ток J вдоль цепи. В ветви A будет течь поток тепла $\Pi_A J$, а в ветви B — отличный от него поток тепла $\Pi_B J$. На контактах поток тепла должен быть непрерывен; следовательно, количество тепла, равное $(\Pi_A - \Pi_B)\,J$, будет выделяться в единицу времени на одном контакте и поглощаться на другом. Один контакт будет нагреваться, в то время как другой — охлаждаться. Это *эффект Пельтье*.

Как видно из равенств (7.99) и (7.102), *коэффициент Пельтье* прямо связан с величиной дифференциальной термо-э. д. с.:

$$\Pi = QT. \tag{7.103}$$

Это — не случайное совпадение. Равенство (7.103) представляет собой одно из *соотношений Кельвина*. Сами эти соотношения, используемые в теории термоэлектрических явлений, вытекают как частный случай из *соотношений Онзагера*, известных в термодинамике необратимых процессов. Последние состоят в утверждении, что матрица коэффициентов в формулах (7.81), написанных для величин $\mathbf{J}$ и $\mathbf{U}/T$, должна быть симметричной, — вот почему коэффициент K_1 появляется в них дважды. Существует еще один термоэлектрический эффект — *эффект Томсона*, наблюдающийся в цепи при наличии одновременно и электрического тока, и потока тепла; соответствующий коэффициент нетрудно найти из общих соотношений (7.81).

Чтобы явно вычислить величину термо-э. д. с., воспользуемся формулами (7.86) и (7.87). Получим

$$Q = \frac{\pi^2}{3}\frac{k}{e}kT\left[\frac{\partial \ln \sigma(\mathscr{E})}{\partial \mathscr{E}}\right]_{\mathscr{E}=\zeta}, \tag{7.104}$$

где $\sigma(\mathscr{E})$ —«значение проводимости, которое наблюдалось бы, если бы уровень Ферми равнялся $\mathscr{E}$». В принципе нетрудно (хотя практически часто сложно и безуспешно) применить эту формулу, используя результаты различных вычислений электропроводности.

Пусть, например, $\sigma(\mathscr{E})$ можно выразить через концентрацию носителей заряда с данной энергией и эффективную подвижность их

$$\sigma(\mathscr{E}) = n(\mathscr{E})\,e\mu(\mathscr{E}). \tag{7.105}$$

Тогда

$$Q = \frac{\pi^2}{3}\frac{k}{e}kT\left[\frac{\mathscr{N}(\mathscr{E})}{n} + \frac{\partial \ln \mu(\mathscr{E})}{\partial \mathscr{E}}\right]_{\mathscr{E}=\zeta}. \tag{7.106}$$

Смысл первого слагаемого здесь ясен. Как указывалось в § 7 гл. 4, «теплоемкость на один электрон» равна

$$C_{\text{el}} = \frac{\pi^2}{3} k^2 T \frac{\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)}{n}. \tag{7.107}$$

Следовательно, коэффициент Пельтье QT представляет собой отношение «теплоты в расчете на один электрон» к заряду электрона, что находится в точном соответствии с формулой (7.102).

Производная от подвижности учитывает вид энергетического распределения электронов, участвующих в создании тока. Так, если $\mu(\mathscr{E})$ растет с энергией, то преобладающая часть тока создается электронами с большей энергией, и они переносят пропорционально больше тепла.

К металлу формула (7.105), конечно, неприменима. В этом случае нужно выразить электропроводность через площадь поверхности Ферми и длину свободного пробега, как в формуле (7.25), или через плотность состояний, плотность тока электронов на поверхности Ферми и время релаксации, как в формуле (7.34). Для системы свободных электронов результаты, полученные обоими способами, эквивалентны. Однако для правильной интерпретации термоэлектрических явлений в металле или в сплаве надо соблюдать осторожность при выборе модели; в ней следует правильно учесть зависимость указанных величин от энергии. Эта зависимость проявляется в ряде эффектов; наиболее яркий из них состоит в возникновении *гигантской термо-э. д. с.* в образце с магнитными примесями (§ 6 гл. 10). Стоит отметить, что заряд e обычно отрицателен, так что дифференциальная термо-э. д. с. Q должна быть отрицательной — особенно если $\mu(\mathscr{E})$ возрастает с увеличением $\mathscr{E}$ (более быстрые электроны труднее рассеиваются).

Для полупроводника подобные формулы не годятся. Здесь надо вернуться к определению различных коэффициентов (7.82) и уже нельзя использовать свойства функции Ферми, как в формуле (7.83). В частности, интеграл для коэффициента K_1 имеет вид

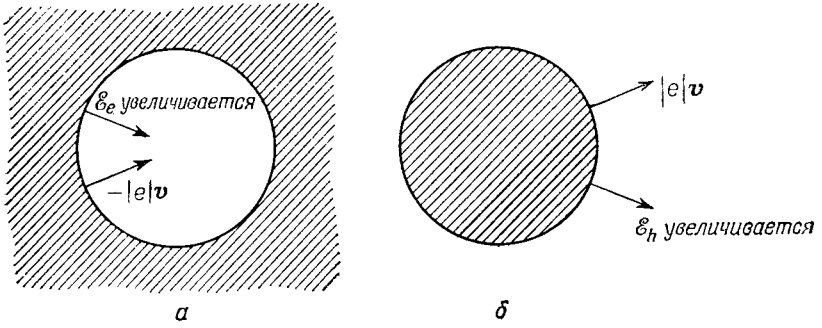
$$\int (\mathscr{E} - \zeta) f_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \, d\mathbf{k}; \tag{7.108}$$

он включает в себя «тепло», соответствующее величине ζ_e, введенной в § 6 гл. 4, — энергии носителя заряда, отсчитанной от истинного уровня Ферми, а не от края ближайшей зоны. Следовательно, имеется вклад в термо-э. д. с., примерно равный

$$Q_e \sim \frac{1}{T} \frac{\zeta_e}{e}, \tag{7.109}$$

и еще член, обычно меньший первого, учитывающий энергетическую зависимость $\mu(\mathscr{E})$.

В том случае, когда полупроводник содержит в основном «дырки», получается аналогичный результат. По-прежнему величина ζ_h играет роль «тепла в расчете на один носитель», но знак заряда теперь положительный. В присутствии обоих типов носителей заряда получается некое промежуточное значение термо-э. д. с. — вклады от электронов (отрицательный) и от дырок (положительный) берутся с относительными весами, равными долям этих носителей в полном токе.



Фиг. 130. Возможные модели при расчете термоэлектродвижущей силы.
а — электронная поверхность Ферми; *б* — дырочная поверхность Ферми.

Интересно рассмотреть два равноправных подхода, которые можно использовать в случае металла для рассмотрения «сферы дырок». Как и в § 6 гл. 6, ее можно представлять в качестве поверхности Ферми для электронов с отрицательным зарядом e, но обладающей той характерной особенностью, что ее площадь, а также скорость и время релаксации электронов все *уменьшаются* с ростом энергии, так что величина $\partial \ln \sigma(\mathscr{E})/\partial\mathscr{E}$ в формуле (7.104) отрицательна, а дифференциальная термо-э. д. с. Q положительна. Естественнее рассматривать сферу «дырок», для которой число носителей и их подвижность *увеличиваются* при возрастании энергии (в направлении от центра), но заряд носителей положителен. Оба подхода дают один и тот же результат (фиг. 130).

§ 10. Теплопроводность решетки

В изоляторах и полупроводниках значительный вклад в перенос тепла могут дать еще колебания решетки. Соответствующая задача очень сложна, и мы обсудим ее лишь в общих чертах.

Будем рассматривать фононы как газ частиц. Согласно элементарной кинетической теории, теплопроводность газа есть

$$\varkappa = \frac{1}{3} C v \Lambda, \tag{7.110}$$

где C — теплоемкость, v — скорость и Λ — длина свободного пробега частицы.

Можно допустить, что при высоких температурах газ фононов обладает обычной теплоемкостью $3Nk$, как в формуле (2.60). Можно также предположить, что фононы движутся со скоростью звука s. Однако для вычисления Λ приходится использовать некоторые грубые приближения. Простейшее из них того же типа, что и соображения, использованные в § 5 настоящей главы для оценки длины свободного пробега электронов.

Вспомним, что относительное изменение локальной скорости звука, обусловленное относительным расширением Δ решетки, равно

$$\frac{\delta s}{s} = \gamma\Delta, \tag{7.111}$$

где γ — коэффициент Грюнайзена, введенный в теории теплового расширения [см. (2.120)].

Локальные тепловые флуктуации плотности вызовут рассеяние, пропорциональное среднему квадрату этой величины. Непосредственное сравнение с формулой (7.59) дает

$$\frac{1}{\Lambda} \sim \frac{\gamma^2\overline{\Delta^2}}{a}, \tag{7.112}$$

т. е.

$$\Lambda \sim \frac{Ds^2}{NkT}\frac{a}{\gamma^2}, \tag{7.113}$$

где a — длина, по порядку величины равная постоянной решетки, D — плотность. Таким образом, отбрасывая численные множители, получаем на основании (7.110)

$$\varkappa \sim \frac{Ds^3}{\gamma^2 T}a. \tag{7.114}$$

Эта формула интересна тем, что, за исключением a, в нее входят только макроскопические величины.

Правую часть (7.113) можно выразить также через температуру плавления; аналогично (7.62) находим

$$\Lambda \sim \frac{20}{\gamma^2}\frac{T_m}{T}a. \tag{7.115}$$

Эти формулы разумно описывают характер зависимостей и порядок величины эффекта; в частности, ясно видно, что теплопроводность решетки обратно пропорциональна абсолютной температуре, даже если прочие множители слишком грубы.

Тем не менее это верно только для высоких температур (выше дебаевской), и фактическое положение вещей оказывается вовсе не таким простым, каким выглядит. Дело в том, что «тепловые флуктуации плотности» по существу есть то же самое, что и «фононы, переносящие тепло». Поэтому надо рассматривать всю систему, явно вводя взаимодействие между фононами, как в § 10 гл. 2.

При этом обнаруживается один весьма интересный результат, а именно: пусть осуществляются только нормальные фонон-фононные процессы, в которых квазиимпульс сохраняется. Пусть, далее, каким-то образом создано состояние, в котором фононные числа заполнения суть $n_{\mathbf{q}}$; полный квазиимпульс этого состояния равен

$$\mathbf{P}=\sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}}\hbar\mathbf{q}. \tag{7.116}$$

Но нормальные процессы рассеяния фононов на фононах не изменяют величины $\mathbf{P}$. Поэтому любой полный поток тепла, соответствующий заданному значению $\mathbf{P}$, не будет затухать, так что теплопроводность должна быть бесконечной.

Действительно, в образце происходит *конвекция* фононов. Точно так же, как и в случае *течения* газа, столкновения между частицами приводят к обмену импульсом между ними и в какой-то степени к установлению некоего локального равновесия внутри газа; они не могут (если не учитывать косвенного взаимодействия со стенками) замедлить суммарный перенос тепла. При рассмотрении процесса *теплопроводности* в газе ситуация, конечно, совершенно иная. Мы специально накладываем условие отсутствия суммарного переноса частиц; при этом роль столкновений становится существенной, ибо «горячие» частицы, движущиеся в одном направлении, могут передать свою энергию «холодным» частицам, движущимся навстречу. Однако для газа фононов закон сохранения полного числа «частиц» не имеет места, и поэтому названное условие наложить нельзя. Любое число добавочных фононов, нужное для переноса тепла, рождается у горячего конца, проходит к холодному концу и там исчезает.

Теплопроводность кристалла оказывается конечной благодаря процессам переброса. Так как в таких процессах квазиимпульс не сохраняется, величина (7.116) не остается постоянной и поток тепла диссипирует. Вычисление теплосопротивления в этом случае представляет собой довольно сложную задачу, но конечный результат соответствует формулам (7.114) и (7.115) при высоких температурах. Тем самым оправдывается и рассмотренный ранее очень наивный расчет.

С другой стороны, при низких температурах сопротивление, обусловленное фонон-фононными процессами переброса (фиг. 131),

очень быстро стремится к нулю. Напомним (см. § 2 гл. 2) геометрические условия, которым должны подчиняться здесь волновые векторы:

$$\mathbf{q} + \mathbf{q}' = \mathbf{q}'' + \mathbf{g}, \tag{7.117}$$

а также условие для частот фононов:

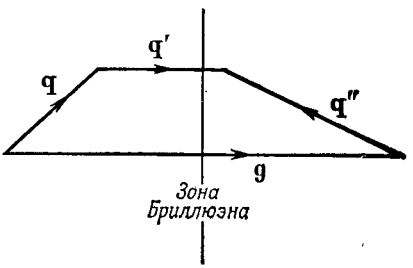
$$\nu + \nu' = \nu''. \tag{7.118}$$

Следовательно, вектор $\mathbf{q}''$ должен быть достаточно велик, чтобы энергия соответствующего фонона равнялась сумме энергий фононов с волновыми векторами $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$. С другой стороны, сумма последних должна выходить за границы первой зоны Бриллюэна, иначе мы не получим процесса переброса. Таким образом, длина вектора $\mathbf{q}''$ не может быть намного меньше, чем $g/2$. В модели Дебая это соответствует неравенству

$$q'' \geqslant \beta q_D, \tag{7.119}$$

в котором β есть число порядка $^1/_2$ или $^2/_3$. Другими словами,

$$h\nu'' \geqslant \beta k\Theta. \tag{7.120}$$



Фиг. 131. Фонон-фононные процессы переброса.

Вероятность осуществления процессов переброса типа (7.118) пропорциональна произведению соответствующих чисел заполнения фононов

$$n_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}'} \approx e^{-h\nu/kT} e^{-h\nu'/kT} \approx e^{-h\nu''/kT} \approx e^{-\beta\Theta/kT} \tag{7.121}$$

(последнее выражение справедливо при низких температурах). Эта величина быстро стремится к нулю. Можно сказать, что рассеяние с перебросом «вымораживается» и теплопроводность стремится к бесконечности, как

$$\varkappa \sim T^n e^{\beta\Theta/T}, \tag{7.122}$$

где показатель степени n зависит от конкретных особенностей модели.

На самом деле при этом длина свободного пробега фононов становится сравнимой с размерами кристалла. Пусть рассматриваемый образец представляет собой стержень диаметром D. Тогда в формуле (7.110) можно положить

$$\Lambda = D \tag{7.123}$$

и

$$\varkappa \sim T^3 D, \tag{7.124}$$

так как удельная теплоемкость при низких температурах пропорциональна T^3 (§ 4 гл. 2). Этот *размерный эффект* действительно наблюдается на опыте.

Существуют, однако, и другие механизмы рассеяния фононов. Даже в «идеальном» кристалле не все атомы эквивалентны: каждому химическому элементу обычно соответствует смесь изотопов с различной массой. Фононы могут рассеиваться на подобных неоднородностях массы. С помощью элементарной теории упругости легко получить, например, *формулу Рэлея*, определяющую сечение рассеяния волны с волновым вектором $\mathbf{q}$ на точечной неоднородности массы δM в среде с плотностью D:

$$\sigma(q) = \frac{q^4}{4\pi D^2}(\delta M)^2. \tag{7.125}$$

Если бы масса каждого атома могла отличаться от среднего значения на эту величину, то длина свободного пробега фонона равнялась бы

$$\Lambda(q) = \frac{4\pi N M^2}{q^4(\delta M)^2} = \left(\frac{M}{\delta M}\right)^2 \frac{4\pi a}{(aq)^4}, \tag{7.126}$$

где $N = 1/a^3$.

Здесь возникает трудность в связи с сильной зависимостью $\Lambda(q)$ от q. Именно, естественно было бы, обобщая формулу (7.110), положить

$$\varkappa = \frac{1}{3}\int C(q)\, v(q)\, \Lambda(q)\, d\mathbf{q} \tag{7.127}$$

(просуммировав тем самым вклады от всех возможных колебаний). Но это приводит к расходимости при $q \to 0$, ибо при этом теплоемкость $C(q)$ и скорость $v(q)$ практически постоянны, тогда как $\Lambda(q) \sim q^{-4}$. Следовательно, принимая для длинноволновых колебаний дебаевский спектр типа (2.56), мы получаем

$$\varkappa \sim \int \frac{q^2\, dq}{q^4} \sim \int_0 \frac{dq}{q^2} \to \infty. \tag{7.128}$$

Разрешение этого затруднения представляет собой довольно сложную задачу. Суть дела, однако, проста: в кристалле всегда, даже при низких температурах, интенсивно идут нормальные процессы рассеяния фононов на фононах. Сами по себе они не ограничивают теплопроводности, но они устанавливают равновесие между различными колебаниями и уменьшают поток тепла, переносимого длинноволновыми фононами, которые слабо рассеиваются на изотопах.

Если нормальное фонон-фононное рассеяние действительно очень интенсивно, то усреднению в (7.127) должна подвергаться скорее величина $1/\Lambda(q)$. При этом интеграл становится конечным. В этом случае длину свободного пробега можно оценить

по формуле кинетической теории (7.110), предположив, что при температуре T имеются только «типичные» фононы с волновым вектором

$$\bar{q} \sim \frac{T}{\Theta} q_D. \tag{7.129}$$

При этом можно написать

$$\Lambda \sim \Lambda(\bar{q}) \sim T^{-4}, \tag{7.130}$$

откуда следует

$$\varkappa \sim \left(\frac{M}{\delta M}\right)^2 \frac{1}{T}. \tag{7.131}$$

Более тщательный расчет, основанный на феноменологической модели взаимодействия между фононами, приводит, однако, к более сложной зависимости

$$\varkappa \sim \frac{M}{\delta M} \frac{1}{T^{1/2}}. \tag{7.132}$$

Это в общих чертах соответствует опыту.

§ 11. Увлечение фононов

Электроны в металле рассеиваются фононами. Но и, наоборот, фононы рассеиваются электронами. Вообще говоря, последнее рассеяние столь интенсивно, что решеточную теплопроводность трудно наблюдать на фоне теплопроводности электронного газа.

Существует один важный электрический эффект, обусловленный фононами в металлах и в полупроводниках. Пусть по контуру протекает электрический ток. Согласно формуле (7.27), это можно представить в виде смещения поверхности Ферми в $\mathbf{k}$-пространстве на величину $(e\tau/\hbar)\,\mathbf{E}$. Рассматриваемая система электронов взаимодействует с фононами. Если нет больше никаких взаимодействий, кроме электрон-фононного, то система фононов будет стремиться прийти в равновесие со *смещенной* электронной системой, т. е. фононная система сама будет стремиться сместиться в собственном пространстве импульсов.

Однако подобный сдвиг системы фононов соответствует «дрейфу» фононов в обычном пространстве, т. е. наличию потока тепла. Допустим, что дрейфовая скорость фононов равна скорости дрейфа электронов (7.31). Если полная теплоемкость фононов есть C_L, то в решетке возникнет поток тепла

$$\mathbf{U_L} \sim C_L\, T \delta \mathbf{v}. \tag{7.133}$$

Вспомним, что этот поток тепла появился благодаря наличию электрического тока (7.32). Следовательно, коэффициент Пельтье в этом случае есть [ср. формулу (7.102)]

$$\frac{U_L}{J} \sim \frac{C_L T}{ne}. \tag{7.134}$$

Иначе говоря, возникает *решеточная термоэлектродвижущая сила*

$$Q_L \sim \frac{C_L}{ne}. \tag{7.135}$$

Этот эффект был бы намного больше обычного электронного вклада, определяемого формулой (7.106), в которую входит очень маленькая теплоемкость электронов [см. выражение (7.107)], а не теплоемкость решетки. Он получен в предположении, что фононы не рассеиваются ни на чем, кроме электронов. При обычных температурах дело обстоит иначе — осуществляются фонон-фононные процессы переброса и т. д., как указывалось в § 10 настоящей главы, и это в значительной степени ограничивает рассматриваемый *эффект Гуревича.*

При низких температурах, когда взаимодействие между фононами пренебрежимо мало, эффект *увлечения фононов* сразу же обнаруживается. В этом случае теплоемкость решетки ведет себя как T^3. Для одновалентного металла мы получили бы

$$Q_L \sim \frac{k}{e} \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3. \tag{7.136}$$

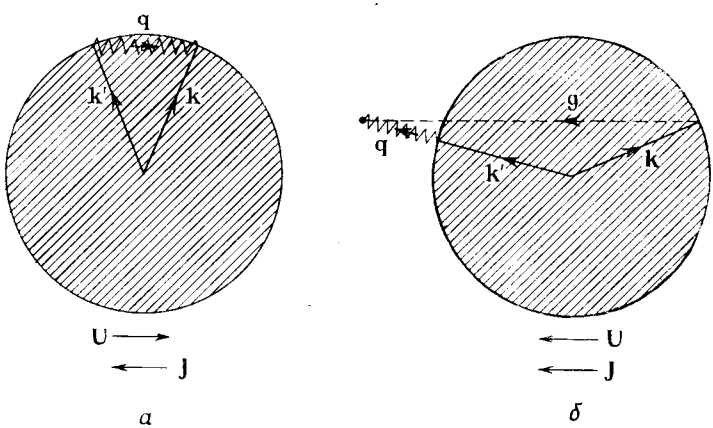
Это большая *отрицательная* термо-э. д. с. (поскольку сюда входит заряд электрона e).

Формула (7.136) не всегда соответствует экспериментально наблюдаемым зависимостям по следующей причине. Предположение об увлечении фононов в направлении дрейфовой скорости электронов основано на законе сохранения квазиимпульса при взаимодействии электронов с фононами. Рассмотрим (фиг. 132, *а*) обычный нормальный процесс, в котором электрон рассеивается из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}'$ с испусканием фонона. Если в этом процессе просто изменяется знак компоненты вектора $\mathbf{k}$ в направлении поля, то фонон испускается в том же направлении. Таким путем замедляется электрический ток с одновременным появлением избыточных фононов, движущихся параллельно носителям заряда.

Посмотрим теперь, что происходит при электрон-фононном процессе переброса. Как показано на фиг. 132, *б*, фонон испускается преимущественно в направлении, *противоположном* направлению тока носителей; векторы $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{q}$ должны в сумме

давать вектор обратной решетки $\mathbf{g}$. Следовательно, распределение фононов не «увлекается» электронами; может оказаться, что фононы дрейфуют в обратном направлении.

Таким образом, фактический знак термо-э. д. с. Q_L может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, какие процессы, нормальные или с перебросом, более существенны в формировании решеточного сопротивления металла. Очевидно, этот эффект очень сильно зависит от формы поверхности Ферми и от расстояния между ней и границей зоны Бриллюэна (ср. § 5 настоящей главы).



Фиг. 132. Увлечение фононов электронами.
а — нормальные процессы; *б* — процессы переброса.

Следует отметить, что при наличии только нормальных процессов электрон-фононного рассеяния соображения относительно сохранения величины (7.116) оставались бы в силе: увлечение фононов точно компенсировало бы дрейф электронов и полный импульс системы не диссипировал бы. Проводимость при этом стремилась бы к бесконечности, если не учитывать остаточного сопротивления. Для реальных металлов это явление не наблюдается, по-видимому, из-за сильного влияния электрон-фононных процессов переброса.

Соображения этого параграфа применимы также и к полупроводникам. Носители заряда в них «увлекают» взаимодействующие с ними фононы (см. § 6 настоящей главы). В этом случае эффект больше, так как в рассеянии носителей заряда участвуют только фононы с малыми волновыми векторами $\mathbf{q}$; соответствующие длины свободного пробега велики. При низких температурах можно даже выявить зависимость термо-э. д. с. от размеров образца. Знак решеточной термо-э. д. с. совпадает со знаком носителей заряда.

§ 12. Эффект Холла

Вернемся к кинетическому уравнению (7.14), добавив к электрическому полю еще магнитное поле **H**. В приближении времени релаксации уравнение приводится к виду

$$e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)=\frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau}+\frac{e}{\hbar c}[\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\times\mathbf{H}]\cdot\frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}. \qquad (7.137)$$

Это есть дифференциальное уравнение относительно $g_{\mathbf{k}}$ как функции вектора $\mathbf{k}$. Рассмотрим случай свободных электронов, когда

$$\hbar\mathbf{k}=m\mathbf{v}. \qquad (7.138)$$

При этом состояние электрона можно характеризовать скоростью, а не волновым вектором $\mathbf{k}$. Будем искать решение в виде

$$g_{\mathbf{k}}=\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\tau\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot e\mathbf{A}, \qquad (7.139)$$

где **A** есть вектор, подлежащий определению. Это выражение, естественно, аналогично формуле (7.19); в отсутствие магнитного поля вектор **A** сводится к напряженности электрического поля **E**

Подставляя выражение (7.138) и (7.139) в (7.137), получаем

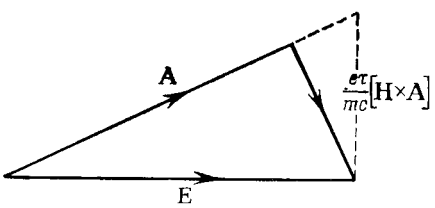
$$\mathbf{v}\cdot\mathbf{E}=\mathbf{v}\cdot\mathbf{A}+\left(\frac{e\tau}{mc}\right)[\mathbf{v}\times\mathbf{H}]\,\mathbf{A}. \qquad (7.140)$$

Последнее уравнение, очевидно, удовлетворяется тождественно, если

$$\mathbf{E}=\mathbf{A}+\frac{e\tau}{mc}[\mathbf{H}\times\mathbf{A}]. \qquad (7.141)$$

Это векторное уравнение можно решить относительно **A**. С помощью элементарных геометрических соображений (см. фиг. 133) легко доказать, что решение имеет вид

$$\mathbf{A}=\frac{\mathbf{E}-(e\tau/mc)\,[\mathbf{H}\times\mathbf{E}]}{1+(e^2\tau^2/m^2c^2)\,H^2}. \qquad (7.142)$$



Фиг. 133.

Можно исходить и непосредственно из уравнения (7.141). Если функция $g_{\mathbf{k}}$ дается формулой (7.139), то, как легко убедиться, электрический ток равен просто

$$\mathbf{J}=\sigma_0\mathbf{A}, \qquad (7.143)$$

где σ_0 — обычная электропроводность металла или полупроводника при нулевом магнитном поле. Это следует из формул (7.19) —

(7.23), если в них заменить **E** на **A**. Следовательно, на основании (7.141) и (7.143)

$$\mathbf{E}=\frac{1}{\sigma_0}\mathbf{J}+\frac{e\tau}{mc}\left[\mathbf{H}\times\frac{1}{\sigma_0}\mathbf{J}\right]=\rho_0\mathbf{J}+\frac{e\tau}{mc}\rho_0[\mathbf{H}\times\mathbf{J}], \quad (7.144)$$

где ρ_0 — обычное сопротивление образца в отсутствие магнитного поля.

Отсюда видно, что для появления тока **J** надо наложить электрическое поле, состоящее из двух компонент. Компонента его в направлении тока **J**, т. е. вдоль провода или полосы металла, есть

$$E_{\parallel}=\rho_0 J. \quad (7.145)$$

Это означает, что наблюдаемое сопротивление образца не изменяется при наложении магнитного поля: *магнетосопротивление отсутствует*.

Если, однако, магнитное поле **H** перпендикулярно вектору **J**, то имеется поперечное электрическое поле

$$E_H=\frac{e\tau}{mc}\rho_0 HJ. \quad (7.146)$$

Это есть *эффект Холла*. Для свободных электронов постоянная Холла, по определению, равна

$$R=\frac{e\tau}{mc}\rho_0, \quad (7.147а)$$

или, если исключить время релаксации с помощью формулы (7.33),

$$R=\frac{1}{nec}. \quad (7.147б)$$

Тот факт, что постоянная Холла обратно пропорциональна концентрации носителей заряда, легко интерпретировать с помощью кинетического подхода. Так, если считать, как в формуле (7.31), что носители заряда дрейфуют со скоростью $\delta\mathbf{v}$, то в направлении, перпендикулярном магнитному полю **H**, на них будет действовать сила Лоренца,

$$\frac{e}{c}[\delta\mathbf{v}\times\mathbf{H}]. \quad (7.148)$$

Чтобы скомпенсировать вызванное этой силой отклонение носителей, надо наложить поперечное электрическое поле

$$\mathbf{E}_H=\frac{1}{c}[\mathbf{H}\times\delta\mathbf{v}]=\frac{1}{c}\left[\mathbf{H}\times\frac{1}{ne}\mathbf{J}\right]. \quad (7.149)$$

Зависимость $1/n$ появляется потому, что при заданной величине тока носители движутся тем быстрее и, следовательно, отклоняются магнитным полем тем сильнее, чем меньше их концентрация.

Кинетическое рассмотрение объясняет также, почему отсутствует магнетосопротивление в этом простом случае. Две силы, стремящиеся отклонить носители в направлении, поперечном току, точно компенсируют друг друга. В результате носители заряда движутся вдоль образца под действием только продольного электрического поля так, как если бы магнитного поля вовсе не было.

Фактически формула (7.147б) справедлива для произвольной сферы в **k**-пространстве, заполненной носителями. Определим параметр m^* соотношением

$$\hbar k_F = m^* v_F, \tag{7.150}$$

где все величины берутся на поверхности Ферми. При этом в полной аналогии с (7.146) получаем

$$R = \frac{e\tau}{m^* c \sigma_0}. \tag{7.151}$$

Но тогда [ср. выражение (7.25)]

$$\sigma_0 = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \int \tau v_F \, dS_F = \frac{e^2\tau}{12\pi^3} \int \frac{k_F \, dS_F}{m^*} =$$
$$= \frac{e^2\tau}{m^*} \frac{1}{4\pi^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3 = \frac{ne^2\tau}{m^*}, \tag{7.152}$$

где n действительно есть концентрация носителей, заключенных внутри сферы радиуса k_F. Комбинируя равенства (7.151) и (7.152), вновь получаем результат (7.147б), не зависящий от τ и m^*.

Однако заметим, что в случае *сферы дырок* знак заряда e был бы положительным, т. е. поле Холла имело бы противоположный знак по сравнению со случаем электронов. Это согласуется с прежними рассуждениями. Рассматривая *электронную* поверхность Ферми, охватывающую незаполненную сферу, мы по-прежнему используем соотношение (7.150), но масса m^* теперь отрицательна, так как вектор скорости электрона направлен к центру сферы (фиг. 134). Эта же отрицательная величина войдет и в формулу (7.151). В знаменателе окончательного выражения (7.152) будет стоять величина $|m^*|$, поскольку, как в формуле (7.23), надо вычислить величину

$$\frac{e^2}{12\pi^3\hbar} \int \tau v_F^2 \frac{dS_F}{|v_F|} = \frac{e^2\tau}{12\pi^3} \int \frac{k_F \, dS_F}{|m^*|}. \tag{7.153}$$

Следовательно, постоянная Холла R будет содержать множитель $|m^*|/m^* = -1$, что фактически сводится к изменению знака заряда.

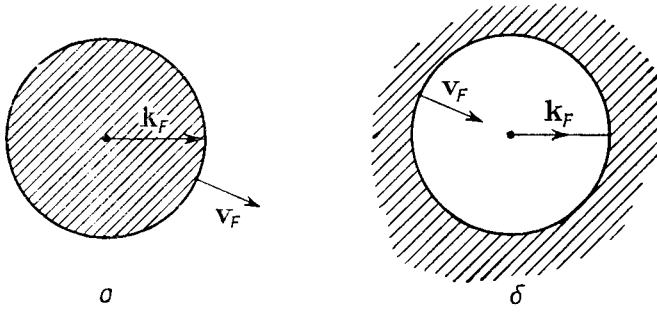
Эти формулы непосредственно неприменимы даже к полупроводнику с одной зоной носителей заряда, поскольку величина $\tau(\mathscr{E})$ может изменяться в области заполненных состояний. Энергетическая зависимость времени релаксации, отвечающая

различным механизмам рассеяния [см. (7.51) и (7.75)], приводит к появлению поправочного множителя, но он редко далек от единицы. На основании формул (7.147) и (7.34) мы получаем для *холловской подвижности* основных носителей заряда в образце следующее выражение:

$$\mu_H = |R|\sigma c. \tag{7.154}$$

Знак постоянной Холла R совпадает со знаком заряда основных носителей.

Теория эффекта Холла и других гальваномагнитных явлений основывается, очевидно, на существенном использовании теоремы



Фиг. 134. *а* — сфера «электронов» (масса m^* положительна); *б* — сфера «дырок» (масса m^* отрицательна).

Блоха и на описании электронных состояний в пространстве обратной решетки. В неупорядоченной системе, когда компоненты вектора $\mathbf{k}$ уже не есть хорошие квантовые числа, выводы, полученные с помощью кинетического уравнения, сразу же попадают под сомнение. Поэтому мы должны обратиться к какой-либо более обоснованной теории, такой, как метод Кубо [см. (7.15)]. Фактически, однако, пока еще нет точной теории, с помощью которой мы могли бы заменить простую формулу (7.147). Последняя формула дает вполне удовлетворительное согласие с опытными данными для жидких металлов (см. § 5 настоящей главы), несмотря на то что длина свободного пробега электрона оказывается там порядка межатомного расстояния. Неясно, однако, можно ли наблюдать эффект Холла в предельном случае прыжковой проводимости по локализованным состояниям

§ 13. Двухзонная модель. Магнетосопротивление

Пусть в образце имеются носители заряда двух типов, например электроны и дырки. Рассмотрев их по отдельности, получим совершенно аналогично формуле (7.144)

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma_1}\mathbf{J}_1 + \beta_1\left[\mathbf{H} \times \frac{1}{\sigma_1}\mathbf{J}_1\right], \tag{7.155}$$

где

$$\beta_1 = \frac{e\tau_1}{m_1 c} \tag{7.156}$$

и σ_1 есть электропроводность, обусловленная носителями первого типа (их вклад в полный ток равен $\mathbf{J}_1$). Подобным же образом для носителей второго типа связь между их вкладом в ток и приложенным электрическим полем дается соотношением

$$\mathbf{E} = \frac{1}{\sigma_2}\mathbf{J}_2 + \beta_2\left[\mathbf{H} \times \frac{1}{\sigma_2}\mathbf{J}_2\right]. \tag{7.157}$$

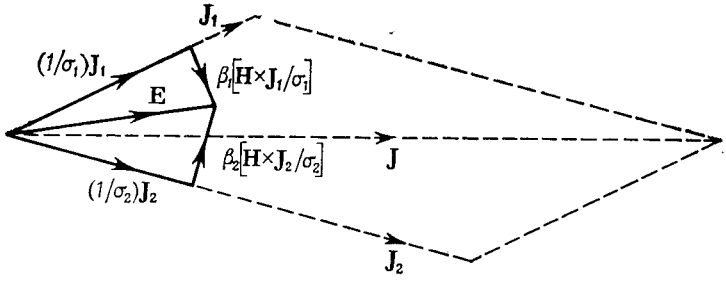
Задача состоит в вычислении полного тока

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2. \tag{7.158}$$

Решения уравнений (7.155) и (7.157) даются формулами типа (7.142). В результате получаем

$$\mathbf{J} = \left(\frac{\sigma_1}{1+\beta_1^2 H^2} + \frac{\sigma_2}{1+\beta_2^2 H^2}\right)\mathbf{E} - \left(\frac{\sigma_1\beta_1}{1+\beta_1^2 H^2} + \frac{\sigma_2\beta_2}{1+\beta_2^2 H^2}\right)[\mathbf{H} \times \mathbf{E}]. \tag{7.159}$$

Фиг. 135 иллюстрирует эту довольно громоздкую формулу.



Фиг. 135. Вклады в эффект Холла от носителей из двух зон.

Чтобы вычислить постоянную Холла, надо обратить это выражение, выразив электрическое поле $\mathbf{E}$ через векторы $\mathbf{J}$ и $[\mathbf{H} \times \mathbf{J}]$. Для слабого магнитного поля легко находим

$$R = \frac{\sigma_1\beta_1 + \sigma_2\beta_2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2} = \frac{\sigma_1^2 R_1 + \sigma_2^2 R_2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2}. \tag{7.160}$$

Здесь величины R_1 и R_2 представляют собой постоянные Холла, соответствующие носителям каждого типа, когда другие отсутствуют. Следовательно, при противоположных знаках R_1 и R_2 будет наблюдаться некое промежуточное значение R. В случае полупроводника электропроводность носителей каждого типа надо выразить через их концентрацию и подвижность, т. е. $\sigma_1 = n_1 e\mu_1$, и т. д. Таким образом, измеряемая на опыте холловская

подвижность (7.154) может не соответствовать какому-либо микроскопическому объекту, если только носители заряда из одной зоны не находятся в подавляющем большинстве.

Расчет магнетосопротивления несколько более сложен. Нужно найти связь между полным током **J** и компонентой поля **E** в направлении **J**. Получаем

$$\rho = \frac{(\mathbf{J}\cdot\mathbf{E})}{J^2} = \frac{\dfrac{\sigma_1}{1+\beta_1^2H^2} + \dfrac{\sigma_2}{1+\beta_2^2H^2}}{\left(\dfrac{\sigma_1}{1+\beta_1^2H^2} + \dfrac{\sigma_2}{1+\beta_2^2H^2}\right)^2 + \left(\dfrac{\sigma_1\beta_1 H}{1+\beta_1^2H^2} + \dfrac{\sigma_2\beta_2 H}{1+\beta_2^2H^2}\right)^2} \qquad (7.161)$$

Эту величину надо сравнить с сопротивлением в отсутствие магнитного поля

$$\rho_0 = \frac{1}{\sigma_1+\sigma_2}. \qquad (7.162)$$

После некоторых преобразований находим

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \equiv \frac{\rho-\rho_0}{\rho_0} = \frac{\sigma_1\sigma_2(\beta_1-\beta_2)^2H^2}{(\sigma_1+\sigma_2)^2+H^2(\beta_1\sigma_1+\beta_2\sigma_2)^2}. \qquad (7.163)$$

Эта формула не так уж важна сама по себе, ибо не часто встречается такая ситуация, когда имеются две группы носителей со столь простыми свойствами. Тем не менее она позволяет выяснить основные особенности явления магнетосопротивления.

Прежде всего величина $\Delta\rho$ положительна, за исключением случая $\beta_1 = \beta_2$, когда $\Delta\rho = 0$. Другими словами, если две группы носителей заряда неодинаково отклоняются магнитным полем вследствие различия в массе или заряде, или длине свободного пробега, то невозможно так подобрать электрическое поле, чтобы обе составляющие тока были параллельны ему. Полный ток, равный векторной сумме составляющих, уменьшается, и наблюдаемое сопротивление возрастает.

Характерно также то, что магнетосопротивление $\Delta\rho$ пропорционально H^2 для слабых магнитных полей и стремится к *насыщению* в случае сильных полей. Последний эффект связан с тем, что мы ограничивались рассмотрением замкнутых изоэнергетических поверхностей носителей заряда. В § 4 гл. 9 будет показано, что иногда можно найти особенные направления в кристалле, для которых $\Delta\rho$ не насыщается.

Формулы вида (7.161) и (7.163) легко обобщаются на случай, когда имеется много типов носителей, дающих независимые вклады в полный ток. Иначе говоря, можно рассматривать сложные поверхности Ферми, причем различным частям их будут отвечать разные значения параметра β. Существование магнетосопро-

тивления металлов свидетельствует, следовательно, об изменении β на поверхности Ферми (могут быть разные эффективные массы или, возможно, изменяется время релаксации τ). Однако окончательная формула не очень наглядна — она представляет собой сложный интеграл, содержащий различные локальные производные от функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, — и ее трудно использовать для восстановления формы поверхности Ферми по экспериментальным значениям магнетосопротивления $\Delta\rho$.

Простейший случай относится к полупроводнику с одной «долиной» носителей заряда (§ 6 гл. 6). Вклад их в гальваномагнитные эффекты нетрудно вычислить в предположении о постоянстве τ на каждой из изоэнергетических поверхностей. Член с силой Лоренца в уравнении (7.137) дает, как видно, компоненту градиента по $\mathbf{k}$, нормальную обоим векторам $\mathbf{v}$ и $\mathbf{H}$. Если ток направлен вдоль главной оси долины, то в качестве «холловской массы» в формулу типа (7.138) войдет, очевидно, та величина m_i из выражения (6.44), которая отвечает указанному выше «поперечному» направлению. Сложение вкладов от всех долин с разными ориентациями и различными недиагональными компонентами тензора кривизны (6.48) дает суммарную постоянную Холла. Последняя обязана быть изотропной, если макроскопическая симметрия кристалла кубическая. Данное условие симметрии, однако, не относится к магнетосопротивлению. Последнее может изменяться при вращении кристалла вокруг осей, параллельных направлениям электрического и магнитного полей. Этот эффект анизотропии магнетосопротивления дает ценные сведения относительно электронной зонной структуры полупроводника.

Рассмотренный только что расчет относится к *поперечному магнетосопротивлению* — магнитное поле считалось перпендикулярным направлению тока. Можно рассмотреть и *продольное магнетосопротивление*, когда магнитное поле параллельно контуру, по которому протекает ток. В простой двухзонной модели продольное магнетосопротивление оказывается отсутствующим. Можно убедиться, что это есть следствие предположения о сферической симметрии каждой зоны. Формулы для продольного эффекта оказываются еще более сложными из-за необходимости учитывать несферичность поверхности Ферми. Этот эффект также наблюдается экспериментально в металлах и в полупроводниках. Практически изменение сопротивления монокристаллического образца сложным образом зависит от взаимной ориентации тока, магнитного поля и кристаллографических осей.

В принципе, равно как и практически, легко представить себе и другие явления переноса, возникающие при наложении магнитного поля. Так, например, при наличии потока тепла вдоль направления градиента температуры возникает поперечное электрическое поле. Это есть *эффект Нернста*, аналогичный эффекту

Холла. Классификация подобных эффектов с учетом свойств симметрии кристалла и их взаимосвязи, вытекающей из соотношений Онзагера, представляет собой предмет самостоятельного теоретического исследования. Однако все кинетические коэффициенты можно получить, решая уравнение Больцмана, коль скоро справедливо приближение времени релаксации.

В связи с формулой (7.163) следует отметить еще одно обстоятельство. Пусть носители обоих типов имеют одинаковое время релаксации τ. Тогда величина $\Delta\rho/\rho_0$ зависит только от τH. Но в этом случае время релаксации τ обратно пропорционально сопротивлению ρ_0. Следовательно,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = F\left(\frac{H}{\rho_0}\right), \tag{7.164}$$

где F — функция, определяемая только природой металла.

Эта закономерность известна как *правило Колера*. Из него видно, что результаты измерений магнетосопротивления на различных образцах можно изобразить на одной и той же основной диаграмме. Кроме того, можно исследовать влияние очень сильных полей, используя данные для очень чистых образцов при очень низких температурах, когда сопротивление ρ_0 невелико.

Правило Колера является, очевидно, только приближенным. Оно никоим образом не означает, что носители заряда двух различных типов действительно имеют одинаковое время релаксации или даже что их времена релаксации находятся в постоянном отношении друг к другу независимо от того, происходит ли рассеяние на примесях или на фононах, при высоких температурах или при низких. Оно свидетельствует лишь о том, что отклонение носителя пропорционально произведению величины магнитного поля на время между столкновениями. Отклонения от правила Колера показывают, что различные механизмы рассеяния по-разному влияют на различные группы носителей заряда.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Но тише! Что за свет блеснул в окне?...
Шекспир, «Ромео и Джульетта»

§ 1. Макроскопическая теория

В этой главе мы рассмотрим вопросы, связанные с распространением электромагнитных волн в твердых телах. Хорошо известно, что одни вещества *прозрачны*, а другие нет, одни *отражают* свет, а другие *поглощают* падающее на них излучение. Эти эффекты зависят от частоты излучения, поэтому мы включим в рассмотрение весь спектр электромагнитных волн — от длинных радиоволн до мягких рентгеновских лучей.

Электромагнитные волны описываются решениями уравнений Максвелла. Запишем последние в виде

$$\begin{aligned} [\nabla \times \mathbf{H}] &= \frac{\varepsilon}{c}\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c}\mathbf{E}, \qquad \nabla\cdot\mathbf{E} = 0, \\ [\nabla \times \mathbf{E}] &= -\frac{\mu}{c}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \qquad \nabla\cdot\mathbf{H} = 0. \end{aligned} \tag{8.1}$$

В этой главе мы не будем рассматривать никаких магнитных эффектов, поэтому положим $\mu = 1$.

Различие между процессами распространения волн в свободном пространстве и в твердом теле заключено в двух коэффициентах — *диэлектрической проницаемости* ε и *электропроводности* σ. Первая определяет величину токов смещения, обусловленных зависимостью поля $\mathbf{E}$ от времени, вторая является мерой реальных токов, возникающих под действием электрического поля [1]).

Исключая магнитное поле, получаем

$$\nabla^2\mathbf{E} = \frac{\varepsilon}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2}\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \tag{8.2}$$

Это соответствует распространению затухающей волны. Фиксируем частоту волны ω и берем

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r} - \omega t)}. \tag{8.3}$$

[1]) Фактически токи смещения, конечно, не менее «реальны», чем токи проводимости. Это обстоятельство, однако, не влияет на дальнейшие рассуждения.— *Прим. ред.*

Тогда волновое уравнение сводится к соотношению

$$-\mathbf{K}^2 = -\varepsilon\frac{\omega^2}{c^2} - \frac{4\pi\sigma i\omega}{c^2}, \tag{8.4}$$

или

$$K = \frac{\omega}{c}\left(\varepsilon + \frac{4\pi\sigma i}{\omega}\right)^{1/2}. \tag{8.5}$$

Таким образом, волновое число K в общем случае оказывается комплексным. Для свободного пространства мы имели бы просто

$$K = \frac{\omega}{c}, \tag{8.6}$$

что соответствует волне, распространяющейся со скоростью света. В среде скорость распространения меняется: чтобы найти фазовую скорость, нужно поделить скорость света на *комплексный показатель преломления*

$$\mathsf{N} = \left(\varepsilon + \frac{4\pi\sigma i}{\omega}\right)^{1/2}. \tag{8.7}$$

Все наблюдаемые макроскопические оптические свойства можно выразить через N. Рассмотрим, например, как будет распространяться в направлении оси z возмущение частоты ω, заданное вначале в виде плоской волны. Определим вещественную и мнимую части N:

$$\mathsf{N} = \mathsf{n} + i\mathsf{k}. \tag{8.8}$$

Волновое число будет равно

$$K = \frac{\mathsf{n}\omega}{c} + \frac{i\mathsf{k}\omega}{c}, \tag{8.9}$$

и формула (8.3) даст

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\left\{i\omega\left(\frac{\mathsf{n}z}{c} - t\right)\right\} \exp\left(-\frac{\mathsf{k}\omega z}{c}\right). \tag{8.10}$$

Это означает, что скорость уменьшилась до значения c/n, и волна при движении *затухает* — относительное изменение амплитуды на длине волны равно $\exp(-2\pi\mathsf{k}/\mathsf{n})$.

Затухание волны связано, конечно, с поглощением энергии электромагнитного поля. Чтобы вычислить величину поглощения, нужно с помощью уравнений Максвелла найти ток, отвечающий волне (8.10). Он определяется правой частью первого из уравнений (8.1):

$$\mathbf{J} = \left(-\frac{i\omega\varepsilon}{c} + \frac{4\pi\sigma}{c}\right)\mathbf{E} = -\frac{i\omega}{c}\mathsf{N}^2\mathbf{E} \tag{8.11}$$

[последнее — на основании определения (8.7)]. Скорость генерации джоулева тепла равна вещественной части величины

$$\mathbf{J}\cdot\mathbf{E} = -\frac{i\omega}{c}\mathsf{N}^2E^2. \tag{8.12}$$

Поэтому *коэффициент поглощения* (доля энергии, поглощаемая при прохождении через слой вещества единичной толщины) дается формулой

$$\eta = \frac{\mathrm{Re}\,(\mathbf{J}\cdot\mathbf{E})}{\mathsf{n}\,|\,\mathbf{E}\,|^2} = \frac{2\mathsf{k}\omega}{c}. \tag{8.13}$$

Часто рассматривается другая постановка задачи — излучение падает на поверхность материала. В общем случае это сложная оптическая задача, но нас будет интересовать только случай нормального падения. Требуется найти решение уравнений Максвелла, имеющее вид (8.10) внутри среды и сшитое с комбинацией падающей и отраженной волн снаружи. Таким образом, в области $z > 0$ мы берем

$$E_x = E_0 e^{i\omega(\mathsf{N}z/c - t)}, \tag{8.14}$$

а для области $z < 0$, отвечающей свободному пространству, следует написать

$$E_x = E_1 e^{i\omega(z/c - t)} + E_2 e^{-i\omega(z/c + t)}. \tag{8.15}$$

Это есть сумма волн с амплитудами E_1 и E_2, распространяющихся соответственно направо и налево (фиг. 136). Сшивая эти выражения на границе, получаем

$$E_0 = E_1 + E_2. \tag{8.16}$$

С этими волнами связаны, однако, и магнитные поля; пусть магнитные векторы направлены вдоль оси y. Вычисляя H_y с помощью уравнений Максвелла и сшивая магнитные поля на границе, находим еще одно условие, налагаемое на амплитуды:

$$-\mathsf{N}E_0 = E_2 - E_1. \tag{8.17}$$

Следовательно, отношение комплексных амплитуд отраженной и падающей волн есть

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1-\mathsf{N}}{1+\mathsf{N}}, \tag{8.18}$$

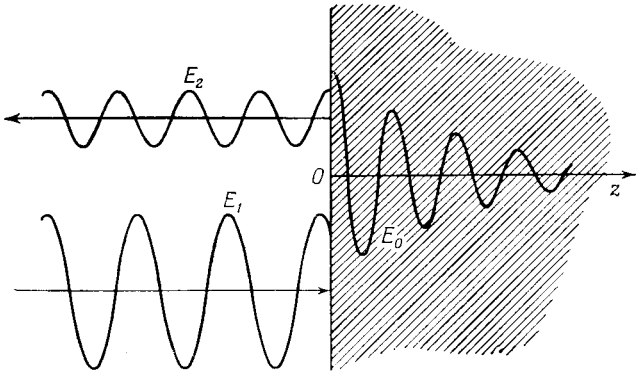
что соответствует вещественному *коэффициенту отражения*

$$\mathsf{R} = \left|\frac{1-\mathsf{N}}{1+\mathsf{N}}\right|^2 = \frac{(\mathsf{n}-1)^2+\mathsf{k}^2}{(\mathsf{n}+1)^2+\mathsf{k}^2}. \tag{8.19}$$

Мы выразили его через вещественную и мнимую части комплексного показателя преломления N, (8.8).

Ясно, что для определения n и k достаточно измерить независимыми способами коэффициенты отражения и поглощения.

Поэтому обычно приводят значения именно этих оптических постоянных n и k, и для них будет построена теория в данной главе. Фактические условия опыта могут быть значительно более сложными — может исследоваться, например, отражение под углом к поверхности или прохождение через тонкую пленку, — но все результаты в принципе должны выражаться через те же два коэффициента.



Фиг. 136.

Однако коэффициенты n и k не вполне независимы друг от друга. Они связаны *дисперсионными соотношениями*. Величина N^2 в формуле (8.11) служит примером *обобщенной восприимчивости*. Обозначим последнюю через $\alpha(\omega)$; она входит в соотношение

$$D(\omega) = \alpha(\omega) F(\omega). \tag{8.20}$$

Здесь $D(\omega)$ и $F(\omega)$ — фурье-компоненты по времени (на частоте ω) от обобщенного «смещения» D и «силы» F соответственно. Как и в элементарной теории цепей переменного тока, эта восприимчивость должна быть комплексной величиной:

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + i\alpha''(\omega); \tag{8.21}$$

тем самым учитывается сдвиг фаз между величинами D и F.

Однако соотношение (8.20) есть просто результат фурье-преобразования равенства

$$D(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(t-t') F(t')\, dt'. \tag{8.22}$$

Последнее определяет смещение в момент времени t как суммарный *линейный отклик* системы на воздействия сил во все другие моменты времени t'. Однако смещение не может возникнуть *до* прило-

жения силы, поэтому функция отклика непременно должна удовлетворять *условию причинности*:

$$A(t-t') \equiv 0 \text{ для } t' > t. \tag{8.23}$$

Иначе говоря, в интеграле Фурье, служащем определением восприимчивости, без потери общности можно отбросить вклад от предшествующих моментов времени:

$$\alpha(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(t)\, e^{i\omega t}\, dt \equiv \int_{0}^{\infty} A(t)\, e^{i\omega t}\, dt. \tag{8.24}$$

Чтобы придать такому интегралу точный смысл, принято рассматривать $\alpha(\omega)$ как функцию *комплексной* переменной ω, имеющей, скажем, бесконечно малую положительную мнимую часть $i\varepsilon$. При этом из представления (8.24) следует, что рассматриваемая функция не имеет особенностей в верхней полуплоскости комплексной частоты ω и стремится к нулю при $|\omega| \to \infty$ вдоль любого направления в указанной области. Замкнем теперь контур интегрирования, дополнив вещественную ось полукругом бесконечного радиуса, и воспользуемся известной в теории функций комплексного переменного теоремой Коши. Получим

$$\alpha(\Omega) = \frac{1}{i\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega)}{\omega - \Omega}\, d\omega. \tag{8.25}$$

Интеграл здесь понимается в смысле главного значения, и переменная интегрирования вещественна.

Из определения фурье-образа для «отрицательных частот» следует, что величина $\alpha(-\omega)$ комплексно сопряжена с $\alpha(\omega)$. Из формулы (8.25) вытекают *соотношения Крамерса — Кронига*, которым должны удовлетворять вещественная и мнимая части восприимчивости (8.21):

$$\alpha'(\Omega) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\omega \alpha''(\omega)}{\omega^2 - \Omega^2}\, d\omega + \text{const}, \tag{8.26}$$

и

$$\alpha''(\Omega) = -\frac{2\Omega}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\alpha'(\omega)}{\omega^2 - \Omega^2}\, d\omega. \tag{8.27}$$

В рассматриваемом случае вещественная и мнимая части N^2 определяются равенством

$$\mathsf{N}^2 = (\mathsf{n}^2 - \mathsf{k}^2) + 2\mathsf{n}\mathsf{k}i, \tag{8.28}$$

и, следовательно, должны выполняться соотношения

$$\mathsf{n}^2(\omega) - \mathsf{k}^2(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega' 2\mathsf{n}(\omega')\,\mathsf{k}(\omega')\,d\omega'}{\omega'^2-\omega^2} + \text{const} \qquad (8.29)$$

и

$$2\mathsf{n}(\omega)\,\mathsf{k}(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{\{\mathsf{n}^2(\omega') - \mathsf{k}^2(\omega')\}\,d\omega'}{\omega'^2-\omega^2}. \qquad (8.30)$$

Если известен, скажем, коэффициент поглощения как функция частоты для всех частот, то с помощью этих соотношений можно вычислить $\mathsf{n}(\omega)$ и $\mathsf{k}(\omega)$ по отдельности. Соотношения Крамерса — Кронига не являются случайным результатом, свойственным какой-либо частной модели, — при выводе их было использовано одно лишь условие причинности (8.23). Они имеют совершенно общий характер и справедливы в применении к любым функциям линейного отклика, например к диэлектрической проницаемости (5.16) или к поверхностному импедансу (8.106).

§ 2. Дисперсия и поглощение

Простейшая модель твердого тела есть совокупность независимых нейтральных атомов, фиксированных в пространстве. Как действует электромагнитная волна на подобную систему? Для тех, кто недостаточно знаком с соответствующей теорией, дадим краткое изложение ее применительно к простому случаю, когда все атомы содержат только по одному электрону. Волновую функцию основного состояния атома обозначим через $\phi_0(\mathbf{r})$; при возбуждении электрон может перейти в состояния, описываемые атомными функциями $\phi_j(\mathbf{r})$.

Пусть электрическое поле волны в окрестности атома есть

$$\mathbf{E}(t) = E_x(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}); \qquad (8.31)$$

мы пренебрегаем здесь пространственной зависимостью, содержащейся в общем выражении (8.3). Пользуясь нестационарной теорией возмущений, можно записать волновую функцию электрона в любой момент времени t в виде

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi_0 e^{-i\mathscr{E}_0 t/\hbar} + \sum_j c_j(t)\,\phi_j e^{-i\mathscr{E}_j t/\hbar}. \qquad (8.32)$$

Величину $e\mathbf{E}\cdot\mathbf{r}$ мы рассматриваем как потенциал возмущения, действующий на электрон. Подставив выражение (8.32) в нестационарное уравнение Шредингера, помножив результат на ϕ_0 и проинтегрировав по всему пространству, легко доказать, что

коэффициенты c_j, соответствующие возбужденным состояниям с индексами j, приближенно удовлетворяют уравнению

$$i\hbar \frac{dc_j}{dt} = \int \phi_j^* e\mathbf{E}(t)\cdot\mathbf{r}\phi_0\, d\mathbf{r} e^{i(\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_0)t/\hbar}. \tag{8.33}$$

Решение его имеет вид

$$c_j(t) = \frac{1}{i\hbar}\int_0^t eE_x x_{j0}\,(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t})\,e^{i(\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_0)t/\hbar}dt =$$

$$= eE_x x_{j0}\left\{\frac{1-e^{i(\hbar\omega+\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_0)t/\hbar}}{\hbar\omega+(\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_0)} - \frac{1-e^{i(-\hbar\omega+\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_0)t/\hbar}}{\hbar\omega-(\mathscr{E}_j-\mathscr{E}_0)}\right\}, \tag{8.34}$$

где

$$ex_{j0} \equiv \int \phi_j^* ex\phi_0\, d\mathbf{r}. \tag{8.35}$$

Очевидно, это есть матричный элемент компоненты дипольного момента электрона в направлении электрического вектора поля, взятый по волновым функциям ϕ_0 и ϕ_j.

Согласно обычной процедуре, принятой в учебниках по квантовой механике, далее нужно было бы вычислить величину $|c_j(t)|^2$ и показать, что она очень быстро осциллирует, за исключением тех случаев, когда частота ω удовлетворяет условию

$$\hbar\omega = \hbar\omega_j \cong (\mathscr{E}_j - \mathscr{E}_0). \tag{8.36}$$

После этого нетрудно доказать, что будет происходить квантовый переход из основного состояния ϕ_0 в состояние с волновой функцией ϕ_j, причем вероятность перехода определяется квадратом модуля матричного элемента (8.35).

Мы, однако, пойдем по другому пути и вычислим величину дипольного момента атома в рассматриваемом нестационарном состоянии. На основании формул (8.32) и (8.34) получим

$$\langle ex(t)\rangle = \int \psi^*(\mathbf{r}, t)\, ex\psi(\mathbf{r}, t)\, d\mathbf{r} =$$

$$= \sum_j \{ex_{0j}c_j(t)\,e^{-i\omega_j t} + ex_{j0}c_j^*(t)\,e^{i\omega_j t}\} =$$

$$= E_x \sum_j e^2 |x_{0j}|^2 \frac{1}{\hbar}\left\{\frac{1}{\omega_j-\omega}+\frac{1}{\omega_j+\omega}\right\}(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}). \tag{8.37}$$

Здесь не выписаны члены, которые быстро осциллируют и не находятся в фазе с приложенным полем.

Таким образом, дипольный момент атома пропорционален полю. Определим *атомную поляризуемость* формулой

$$\alpha(\omega) = \sum_j \frac{e^2|x_{0j}|^2}{\hbar}\frac{2\omega_j}{\omega_j^2-\omega^2}. \tag{8.38}$$

Чтобы выяснить, какого порядка эта величина, можно использовать правило сумм *Томаса — Райхе — Куна*, являющееся частным случаем теоремы (5.48). Оно гласит:

$$\frac{2m}{\hbar^2}\sum_j \hbar\omega_j |x_{0j}|^2 = 1. \tag{8.39}$$

Удобно ввести понятие *силы осциллятора* для перехода в j-е состояние:

$$f_j = \frac{2m}{\hbar^2}\hbar\omega_j |x_{0j}|^2. \tag{8.40}$$

Тогда выражение (8.38) можно записать в виде

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m}\sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2}, \tag{8.41}$$

причем сумма чисел f_j по всем j, т. е. по всем переходам из основного состояния, равна единице.

Если теперь поместить N таких атомов в единичном объеме, то образуется среда, вещественная часть диэлектрической проницаемости которой равна

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi N\alpha(\omega) = 1 + \frac{4\pi Ne^2}{m}\sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2}. \tag{8.42}$$

Строго говоря, следует различать найденную здесь *поперечную* диэлектрическую проницаемость и диэлектрическую проницаемость для *продольно* поляризованных волн электростатического поля, рассмотренную в гл. 5. Однако в предельном случае длинных волн, т. е. в области обычной «оптики», эти величины совпадают друг с другом. Действительно, эффекты экранирования и поляризации атомов по своему характеру локальны и определяются в основном величиной электрического поля в непосредственной окрестности каждого иона или атома.

Выражение (8.42) представляет собой прототип дисперсионной формулы. Интересно отметить, что оно сводится к результату, полученному в § 7 гл. 5. Когда электроны «свободны» в том смысле, что все частоты ω_j равны нулю и сумма сил осцилляторов f_j равна единице, *плазменную частоту при концентрации электронов* N можно записать, согласно (5.53), в виде

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi Ne^2}{m}. \tag{8.43}$$

В этом случае выражение (8.42) переходит в формулу (5.67), объясняющую явление ультрафиолетовой прозрачности. Отметим, однако, что, облучая вещество поперечно поляризованными фотонами, мы практически не можем непосредственно возбудить продольно

поляризованные плазменные колебания. Для наблюдения *плазменных линий* надо возбудить электронный газ электронами высокой энергии или же ставить опыты по просвечиванию тонких пленок, когда удается наблюдать *поверхностные плазменные колебания*.

Однако в общем случае минимальное значение ω_j соответствует оптической или инфракрасной области частот и зависимость ε от ω оказывается более сложной. В предельном случае низких частот мы получим статическую диэлектрическую проницаемость, заметно превышающую единицу:

$$\varepsilon(0) = 1 + \sum_j f_j \frac{\omega_p^2}{\omega_j^2}. \tag{8.44}$$

Но значение $\varepsilon(0)$ не может быть очень велико, ибо для большинства твердых тел плазменная частота ω_p по порядку величины сравнима с обычной оптической частотой свободного атома.

В дальнейшем с увеличением ω диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ возрастает, пока не возникает сингулярность при значении $\omega = \omega_j$. Затем $\varepsilon(\omega)$ принимает отрицательные значения в некоторой области частот и снова становится положительной вблизи следующей резонансной частоты. В конце концов $\varepsilon(\omega)$ стремится к значению, определяемому формулой (5.67); т. е., когда частота ω больше всех ω_j, получаем

$$\varepsilon(\omega) \to 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \tag{8.45}$$

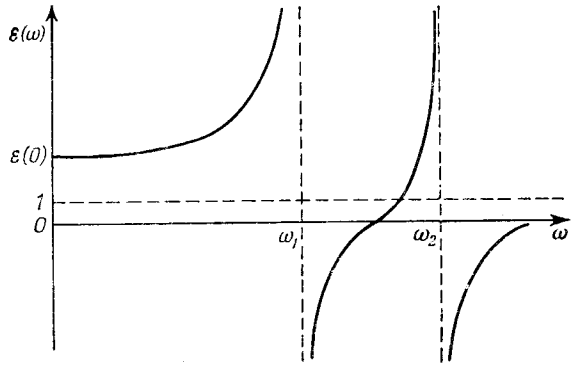
В окрестности каждой резонансной частоты ω_j имеется область *аномальной дисперсии*. В частности, при отрицательной диэлектрической проницаемости ε показатель преломления N становится, согласно формуле (8.7), чисто мнимым; таким образом,

$$\mathsf{n} = 0, \quad \mathsf{k} = |\varepsilon|^{1/2}, \tag{8.46}$$

и в результате, как следует из (8.19), происходит *полное отражение* света от поверхности твердого тела. Практически будет казаться, что кристалл остается прозрачным, хотя и с очень большим показателем преломления, вплоть до частоты $\omega = \omega_j$, после достижения которой кристалл внезапно становится непрозрачным и полностью отражает свет. Затем при более высоких частотах вновь появляется область прозрачности (фиг. 137).

Однако такое поведение не согласуется с дисперсионными соотношениями (8.29) и (8.30). Должно быть также и поглощение, пропорциональное произведению $2\mathsf{n}\mathsf{k}\omega$. Действительно, мы пока не затрагивали той стороны нестационарной теории возмущений,

которая относится к поглощению, связанному с атомным переходом (8.36). Оно проявляется в виде резкой линии, по-видимому δ-образного вида, на частоте ω_j. Чтобы удовлетворить дисперсион-



Фиг. 137. Дисперсия света.

ному соотношению (8.29) и правильно записать дисперсионные члены в выражении (8.42), надо взять

$$2\omega n(\omega)\,k(\omega) = \frac{\pi}{2}\frac{4\pi Ne^2}{m}\sum_j f_j\delta(\omega-\omega_j). \qquad (8.47)$$

Эта величина должна равняться мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, которая принимает вид

$$\varepsilon(\omega) = 1+\frac{4\pi Ne^2}{m}\sum_j f_j\left\{\frac{1}{\omega_j^2-\omega^2}+\frac{i\pi}{2\omega}\delta(\omega^2-\omega_j^2)\right\}. \qquad (8.48)$$

Вместо большого показателя преломления вблизи ω_j получаем резкую линию поглощения на этой частоте (фиг. 138).

Практически бесконечно узкие линии никогда не наблюдаются. Всегда имеется некоторое уширение из-за примесей и т. д. или просто вследствие естественного радиационного затухания уровней. Согласно стандартной квантовой теории, подобные эффекты можно учесть феноменологически, вставляя, скажем, в формулу (8.31) фактор затухания $\exp(-{}^1/_2\Gamma t)$, соответствующий времени затухания (*квадрата* амплитуды) порядка $1/\Gamma$ *сек*.

Нетрудно повсюду включить в расчет этот фактор, добавляя величину ${}^1/_2i\Gamma$ к частотам ω_j в формулах (8.37) или (8.38). Если пренебречь Γ^2 по сравнению с ω_j^2, то в выражении для вещественной части поляризуемости, а следовательно, и в вещественной части $\varepsilon(\omega)$ вместо членов $f_j/(\omega_j^2-\omega^2)$ появятся слагаемые вида

$$f_j\frac{\omega_j^2-\omega^2}{(\omega_j^2-\omega^2)^2+\omega^2\Gamma^2}, \qquad (8.49)$$

В результате исчезает сингулярность величины n и дисперсионная кривая размывается, так что получается пик шириной порядка 2Γ (фиг. 139).

Хорошо известно, что затухание само по себе вызывает размытие δ-функции, переходящей в окрестности частоты $\omega = \omega_j$ в конечную функцию вида

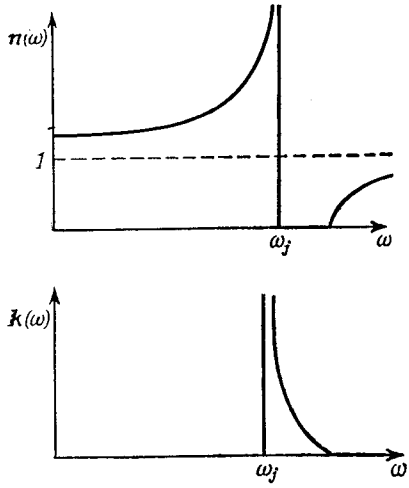
$$\frac{\Gamma/2\pi}{(\omega_j-\omega)^2+{}^1/_4\Gamma^2} \approx \frac{2\Gamma\omega^2/\pi}{(\omega_j^2-\omega^2)^2+\Gamma^2\omega^2}\,. \qquad (8.50)$$

Комбинируя выражения (8.49) и (8.50), действительно можно построить формулу типа (8.48), уже более или менее обладающую свойствами дисперсионных формул самого общего вида:

$$\varepsilon(\omega) = 1+\frac{4\pi Ne^2}{m}\sum_j f_j\left\{\frac{\omega_j^2-\omega^2}{(\omega_j^2-\omega^2)^2+\omega^2\Gamma_j^2}+\frac{i\Gamma_j\omega}{(\omega_j^2-\omega^2)^2+\omega^2\Gamma_j^2}\right\} =$$

$$= 1+\frac{4\pi Ne^2}{m}\sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2-\omega^2)-i\omega\Gamma_j}\,. \qquad (8.51)$$

Несмотря на то, что расчет был проведен для модели независимых атомов, это выражение дает феноменологическое описание любой системы, спектр поглощения которой представляет собой набор дискретных линий.



Фиг. 138. Вещественная и мнимая части показателя преломления.

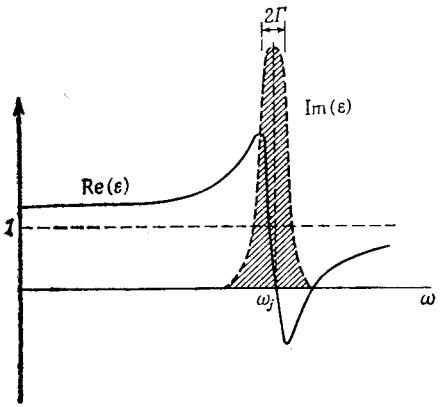
Этот анализ следует уточнить еще в одном отношении. В соотношении (8.42) подразумевается, что *локальное* поле, поляризующее каждый атом, есть то же самое, что и *макроскопическое* поле, приложенное к кристаллу. Строго говоря, это неверно; атом находится не в абсолютно непрерывной среде, а расположен в узле решетки, где он окружен (но не пронизан насквозь) «другими» атомами, поляризованными аналогичным образом (см. § 3 гл. 2). Из элементарной электростатики и магнетостатики хорошо известно, что при этом должна возникать поправка к локальному полю. Если «полость», окружающая атом, более или менее сферична, то к локальному полю добавляется *поправка Лоренца* (см. фиг. 140)

$$\mathbf{E}_{\text{local}} = \mathbf{E}_{\text{macroscop}} + \frac{4}{3}\pi\mathbf{P}, \qquad (8.52)$$

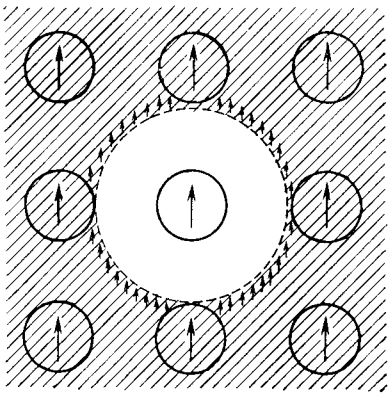
где **P** — средняя поляризация. Отсюда вместо соотношения (8.42) получаем *формулу Клаузиуса — Мосотти*:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4}{3}\pi N\alpha. \tag{8.53}$$

В результате наблюдаемые диэлектрическая проницаемость и показатель преломления описываются формулами, более сложными, чем (8.51); например, может вовсе не осуществляться случай «полного» отражения.



Фиг. 139. Уширение дисперсионной кривой.



Фиг. 140. Поправка Лоренца изменяет локальное поле благодаря диполям, наведенным на соседних атомах полем в сферической полости в однородно поляризованной среде.

Электрическая поляризация среды может быть обусловлена и упорядоченным расположением *постоянных* дипольных моментов, которыми обладают молекулы жидкости или твердого тела. В этом случае необходимы дальнейшие уточнения. К числу их относится, например, модель *локального поля Онзагера*, в которой принимаются во внимание флуктуации в ориентации соседних атомных дипольных моментов.

§ 3. Оптические колебания в ионных кристаллах

Вернемся к уравнениям движения решетки. Как было показано в § 1 гл. 2, смещение s-го иона в l-й ячейке удовлетворяет уравнению (2.7), т. е.

$$M_s\ddot{\mathbf{u}}_{sl}=-\sum_{s'\mathbf{h}}\mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h})\cdot\mathbf{u}_{s',\,l+\mathbf{h}}. \tag{8.54}$$

Пусть теперь на систему действует электромагнитная волна типа (8.3). В правую часть уравнения (8.54) следует добавить силу

$$e_s \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K}\cdot l - \omega t)}, \tag{8.55}$$

где e_s — заряд s-го иона в ячейке.

Чтобы учесть влияние этого неоднородного члена, надо найти только частный интеграл дифференциального уравнения (8.54). Очевидно, что в предположении (2.8) при $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ зависящий от координат множитель отделяется; получается уравнение для $\mathbf{U}_{s\mathbf{K}}$, амплитуды колебания с волновым вектором $\mathbf{K}$,

$$M_s \ddot{\mathbf{U}}_{s\mathbf{K}} = -\sum_{s'} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{K}) \cdot \mathbf{U}_{s'\mathbf{K}} + e_s \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \tag{8.56}$$

Чтобы представить себе, как выглядят решения этих уравнений, рассмотрим простую модель — линейную двухатомную цепочку, как в (2.22). Практически приходится иметь дело с электромагнитными волнами, длины которых столь велики по сравнению с атомными размерами, что можно положить $\cos Ka \approx 1$. Если заряды двух атомов разного знака, как в типичном ионном кристалле, то получаем

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{U}_1 &= 2\alpha (U_2 - U_1) + eE_0 e^{-i\omega t}, \\ M_2 \ddot{U}_2 &= 2\alpha (U_1 - U_2) - eE_0 e^{-i\omega t}. \end{aligned} \tag{8.57}$$

Решение этих уравнений имеет вид

$$(U_1 - U_2) = \frac{eE_0 (1/M_1 + 1/M_2)}{\omega_T^2 - \omega^2} e^{-i\omega t}, \tag{8.58}$$

где ω_T — собственная частота системы при $q = 0$, определяемая по формуле (2.25). Можно вычислить связанный с этим движением дипольный момент и выразить его как поляризуемость решетки:

$$4\pi N\alpha(\omega) = \frac{4\pi N e^2 (1/M_1 + 1/M_2)}{\omega_T^2 - \omega^2}. \tag{8.59}$$

Таким образом, используя чисто классические соображения, мы пришли к дисперсионной формуле типа (8.42). Числитель в правой части (8.59) можно записать как $\Omega_p'^2$, чтобы явно отметить большое сходство этой величины с квадратом плазменной частоты (6.81) системы ионов. Поскольку ионы гораздо тяжелее электронов, эта частота значительно меньше ω_p^2. С другой стороны, ω_T есть просто частота длинноволновых колебаний решетки, очень малая по сравнению с частотами любых электронных переходов в атомах или ионах. Следовательно, в широком интервале частот

можно использовать выражение

$$\varepsilon(\omega) \approx \varepsilon(\infty) + \frac{\Omega_p'^2}{\omega_T^2 - \omega^2} . \tag{8.60}$$

Здесь отброшена поправка, связанная с эффектами локального поля [типа (8.53)]. В формуле (8.60) величина $\varepsilon(\infty)$ представляет собой диэлектрическую проницаемость, определяемую из измерений показателя преломления на частотах $\omega \gg \omega_T$, но еще до порога возбуждения электронных переходов. Как следствие (8.60) мы получаем *формулу Борна* для статической диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon(0) \approx \varepsilon(\infty) + \frac{\Omega_p'^2}{\omega_T^2} . \tag{8.61}$$

В трехмерном ионном кристалле величина ω_T будет частотой *поперечно* поляризованных оптических колебаний, которым отвечает дипольный момент, сильно взаимодействующий с поперечной электромагнитной волной. Фактически мы имеем здесь *поляритон* — смесь световых колебаний с колебаниями поляризации решетки. Эта смесь как раз и представляет собой настоящее нормальное колебание, способное распространяться в веществе. Когда частота ω становится больше ω_T, диэлектрическая проницаемость оказывается отрицательной. Точно так же, как и в случаях (5.67) и (8.46), при этом будет происходить полное отражение излучения от поверхности кристалла. *Эффект остаточных лучей* — появление области частот, с которыми электромагнитные волны не могут распространяться в кристалле, — наблюдается вплоть до частоты ω_L, определенной равенством

$$\omega_L^2 = \omega_T^2 + \frac{\Omega_p'^2}{\varepsilon(\infty)} . \tag{8.62}$$

При частотах, бо́льших ω_L, величина (8.60) вновь становится положительной. Однако, как вытекает из определения диэлектрической проницаемости [ср. (5.59)], в кристалле могут существовать очень сильные флуктуации электрического поля с частотой ω_L в отсутствие внешнего возбуждения. Они аналогичны плазменным колебаниям ионной решетки. Однако в рассматриваемые колебания вносят вклад как локальные межатомные силы, так и дальнодействующие электростатические поля. Частота ω_L соответствует длинноволновому предельному значению *продольной* ветви спектра оптических колебаний решетки. Исходя из формул (8.61) и (8.62), мы приходим в дополнение к (8.60) к *соотношению Лиддена — Сакса — Теллера*:

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_T^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} . \tag{8.63}$$

Оно оказывается совершенно общим, справедливым для любых полярных материалов.

В действительности знаменатели в формулах (8.59) и (8.60) должны содержать еще мнимые слагаемые [ср. (8.51)], соответствующие диссипативным эффектам. Например, энергия электромагнитного поля может поглощаться при возбуждении фононов, которые связаны с оптическими колебаниями решетки благодаря ангармоничности силовых постоянных [см. § 11 гл. 2, § 10 гл. 7 и § 4 настоящей главы]. Такие эффекты должны зависеть от температуры; они будут проявляться также в изменении эффективной силовой постоянной α, используемой в гармоническом приближении [см. (2.25) или (8.53)]. Более того, для некоторой конфигурации смещений решетки взаимная компенсация межатомных сил может даже оказаться столь тонкой, что при температуре ниже некоторой критической T_C величина ω_T^2 станет *отрицательной*. Макроскопически это должно проявиться в виде перехода в *сегнетоэлектрическую* фазу (§ 5 гл. 10), в которой структура кристаллической решетки характеризуется наличием постоянной собственной поляризации.

Сравнительная малость частот продольных оптических колебаний играет важную роль в теории *поляронов*. Электрон в ионном кристалле несет с собой создаваемое им самим электрическое поле, поляризующее окружающую его область решетки. При описании покоящегося электрона мы вправе использовать статическую диэлектрическую проницаемость $\epsilon(0)$. Однако динамический отклик решетки на воздействие, обусловленное движущимся электроном, ограничен частотой ω_L собственных колебаний электрической поляризации среды.

Ситуация здесь очень похожа на ту, с которой мы имеем дело в теории плазмонов (§ 8 гл. 5). Если энергия электрона превышает $\hbar\omega_L$, то будет излучен оптический фонон, в результате чего электрон затормозится и сильно рассеется. Даже в случае медленно движущегося электрона необходимо учесть процессы виртуального излучения квантов оптических колебаний с последующим поглощением их. Иными словами, электрон ведет себя как частица, окутанная облаком виртуальных фононов. Собственная энергия такого составного объекта зависит от его скорости, так что эффективная «масса» носителя заряда заметно увеличивается.

Система с идеализированным гамильтонианом, отвечающим *полярону большого радиуса* [1]), послужила предметом обширных исследований в качестве модели теории поля с сильным взаимодействием. Однако практически наблюдать объект такого типа нелегко. Использование этой модели оправдано, лишь если область поляризации занимает заметно больший объем, нежели элементарная ячейка. В противном случае более корректной оказывается модель автолокализованного *полярона малого радиуса* (§ 7 гл. 6).

[1]) См. [21].— *Прим. ред.*

§ 4. Фотон-фононные переходы

На языке теории поля поглощение инфракрасного излучения кристаллом описывается как взаимодействие *фотона* с одним или несколькими фононами. Правила отбора для всех таких процессов фактически уже были установлены нами в § 7 и 8 гл. 2, хотя формально речь шла там о *неупругой дифракции*. Так, в простейшем случае *изменение* волнового вектора дифрагированного пучка должно равняться волновому вектору излученного фонона:

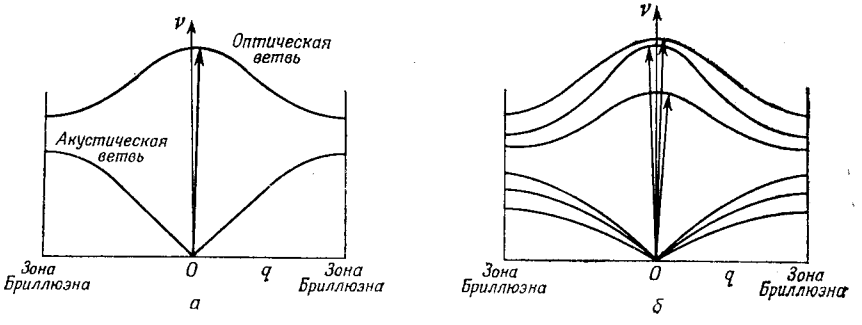
$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{q}. \tag{8.64}$$

Аналогично сдвиг частоты света должен совпадать с частотой фонона:

$$\omega - \omega' = \nu. \tag{8.65}$$

Полная аналогия с формулами (2.101) и (2.102) очевидна. В некоторых частных случаях оказывается возможным удовлетворить указанным условиям без всякого участия дифрагированной волны — полная энергия и импульс фотона целиком передаются кристаллу.

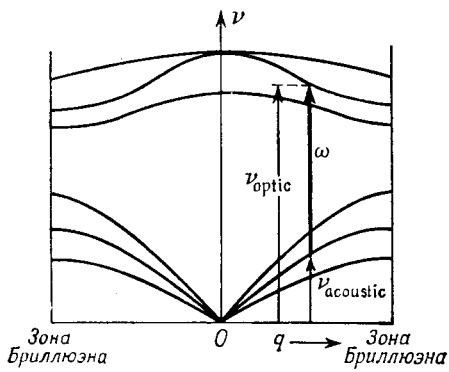
Важно заметить, что мы здесь интересуемся электромагнитными волнами, частоты которых лежат в видимой и инфракрасной областях спектра. Соответствующие длины волн намного больше



Фиг. 141. Поглощение оптическими ветвями.
а — одномерная схема; *б* — трехмерная схема.

постоянной решетки кристалла. Следовательно, величина вектора $|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|$ чрезвычайно мала по сравнению с размерами зоны Бриллюэна. Поэтому для всех обычных оптических явлений можно считать $\mathbf{k} - \mathbf{k}' \approx 0$ и интересоваться только возможными изменениями *энергии*, совместимыми с зонной схемой. Такой подход дополняет «дифракционную» точку зрения (при рассмотрении рентгеновских лучей и нейтронов), когда изменение *импульса* велико, а различия в энергиях обнаружить нелегко (фиг. 141, *а*).

Следовательно, на схеме приведенных зон рассматриваемый процесс — поглощение или испускание одного оптического фонона — изображается почти вертикальной линией при $\mathbf{q} = 0$. При наличии нескольких ветвей в оптическом спектре могут в принципе наблюдаться несколько различных линий (фиг. 141, *б*). Однако интенсивности их зависят от матричных элементов энергии взаимодействия электромагнитной волны с кристаллом. Как мы видели в § 3 настоящей главы, в большинстве ионных кристаллов это взаимодействие (в случае поперечных оптических колебаний) оказывается очень сильным. Тогда описание системы на языке слабо взаимодействующих фотонов и фононов становится несостоятельным и возникает эффект остаточных лучей. В некоторых полупроводниковых соединениях все же обнаружены оптические колебания с весьма незначительными дипольными моментами. В этих случаях оказывается возможным наблюдение *однофононного поглощения* в опытах по просвечиванию тонких пленок.



Фиг. 142. Многофононное поглощение.

Замечая, что процессы поглощения (и испускания) фотона «вертикальны» в зоне Бриллюэна, можно предположить, что возможны и другие «вертикальные» переходы, как это изображено на фиг. 142. В них участвуют и акустическая, и оптическая ветви колебаний. Энергия поглощаемого фотона, очевидно, есть

$$\hbar\omega = \hbar\nu_{\text{optic}} - \hbar\nu_{\text{acoust}}. \tag{8.66}$$

Фактически исчезают фотон и акустический фонон и появляется оптический фонон. Требования сохранения импульса также выполняются. Можно пренебречь импульсом фотона и положить просто

$$\hbar\mathbf{q}_{\text{optic}} = \hbar\mathbf{q}_{\text{acoust}}. \tag{8.67}$$

Это равенство означает, что переход должен быть вертикальным.

Подобные процессы разрешены правилами отбора и, следовательно, могут наблюдаться. Они приводят к образованию целых полос поглощения в далекой инфракрасной области. Ширина и общая структура таких полос зависят, очевидно, от набора возможных переходов из акустической ветви в оптическую и от расстояния между последними. Полное обсуждение процессов такого типа представляет собой, конечно, довольно сложную задачу,

так как приходится рассматривать разность двух функций, каждая из которых является функцией квазиимпульса $\mathbf{q}$ в зоне Бриллюэна.

Этим не исчерпываются все возможные процессы. Рассмотренные выше переходы можно назвать «*разностными*» процессами. Возможны также *суммарные* полосы, соответствующие тому, что энергия фотона расходуется на создание *двух* фононов с равными и противоположными по знаку импульсами. В этом случае

$$\hbar\omega = \hbar\nu_{\text{optic}} + \hbar\nu_{\text{acouis}},$$
$$\hbar\mathbf{q}_{\text{optic}} = -\hbar\mathbf{q}_{\text{acoust}}. \tag{8.68}$$

Чтобы фактически вычислить вероятность перехода, надо знать зависимость нелинейного члена в дипольном моменте от смещения решетки. Иными словами, должен быть, например, известен тензор $\mathsf{B}_{ss'}$ в выражении для дипольного момента l-й ячейки, обусловленного смещениями $\mathbf{u}_{sl}$:

$$\mathbf{M}_l = \sum_s \mathsf{A}_s \cdot \mathbf{u}_{sl} + \sum_{ss'} \mathbf{u}_{sl} \cdot \mathsf{B}_{ss'} \cdot \mathbf{u}_{s'l}. \tag{8.69}$$

Каждое смещение затем с помощью формул (2.8), (2.10) и (2.129) выражается через операторы рождения и уничтожения фононов различных ветвей спектра. Слагаемое в $\mathsf{B}_{ss'}$, соответствующее произведению двух таких операторов, вызывает интересующие нас двухфононные процессы. Фактически вероятность перехода будет содержать квадраты двух матричных элементов типа

$$\langle n_{\mathbf{q}} + 1 \,|\, a_{\mathbf{q}}^* \,|\, n_{\mathbf{q}} \rangle = (n_{\mathbf{q}} + 1)^{1/2},$$
$$\langle n_{\mathbf{q}} - 1 \,|\, a_{\mathbf{q}} \,|\, n_{\mathbf{q}} \rangle = n_{\mathbf{q}}^{1/2}, \tag{8.70}$$

отвечающих увеличению или уменьшению на единицу чисел заполнения фононных состояний. Поскольку среднее значение $n_{\mathbf{q}}$ является функцией температуры, согласно (2.46), эти процессы зависят от температуры. В общем случае, однако, коэффициент нелинейности $\mathsf{B}_{ss'}$ невелик, так что эти полосы оказываются слабыми по сравнению с полосами для однофононных процессов.

Стоит отметить, что для любой ветви функция $\nu_{\mathbf{q}}$ является непрерывной периодической (с периодом обратной решетки) функцией $\mathbf{q}$ (ср. § 2 гл. 2). Отсюда следует, что сумма или разность любой пары таких функций обладает теми же свойствами. Поэтому теорема Ван Хова (§ 5 гл. 2) применима к распределению частот; в наблюдаемом спектре могут присутствовать сингулярности только четырех типов, как показано на фиг. 27 (добавочные сингулярности могут появиться только от матричных элементов).

Выше мы выписали правила отбора (8.64), (8.65) для неупругой дифракции света. Они определяют условия, при которых фотон $|\mathbf{k}, \omega\rangle$ может превратиться в другой фотон $|\mathbf{k}', \omega'\rangle$ с излучением фонона $|\mathbf{q}, \nu\rangle$. Этот процесс проявляется на опыте как смещение частоты света, рассеянного кристаллом. Очевидно, что *рамановское рассеяние* [1]) первого порядка эквивалентно однофононному поглощению. Спектр комбинационного рассеяния второго порядка содержит полосы, происходящие от двухфононных процессов и т. д. Процессы, в которых участвуют акустические фононы с конечным значением волнового вектора, называют *бриллюэновским рассеянием* [2]).

Правила отбора для волнового вектора (8.64), (8.67) и (8.68) основаны на использовании теоремы Блоха (см. § 7 гл. 2). При наличии отклонений от трансляционной симметрии, присущей идеальной решетке, оказываются возможными и переходы в произвольную точку зоны Бриллюэна. Поэтому примеси или другие дефекты кристаллической решетки приводят к появлению инфракрасного поглощения и других оптических эффектов, которые иначе были бы запрещены. Подробный расчет подобных эффектов, конечно, очень сложен. Однако экспериментально удается наблюдать четкие спектральные линии, связанные с *локальными колебаниями*, и пики, обусловленные резонансами (см. § 12 гл. 2).

§ 5. Междузонные переходы

Когда электроны находятся в блоховских состояниях, образующих широкие энергетические зоны, электронные переходы из заполненных состояний в пустые приводят к появлению широкой полосы поглощения. По-прежнему для оптических частот волновой вектор фотона $\mathbf{K}$ мал по сравнению с размерами зоны Бриллюэна, поэтому можно пренебречь им и считать, что все переходы «вертикальны», как показано на фиг. 143.

Мы уже приводили выражение для диэлектрической проницаемости полупроводника [формула (5.45)]. В том случае нас больше интересовало статическое поведение при всех длинах волн; теперь интерес представляет частотная зависимость $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ в длинноволновой области. Согласно формуле (5.57), имеем

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{|\langle \mathbf{k}|\, e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\, |\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}\rangle|^2\, 2\{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g})\}}{(\hbar\omega)^2 - \{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g})\}^2} \approx$$

$$\approx 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}}}{\omega_{\mathbf{k}}^2 - \omega^2}, \qquad (8.71)$$

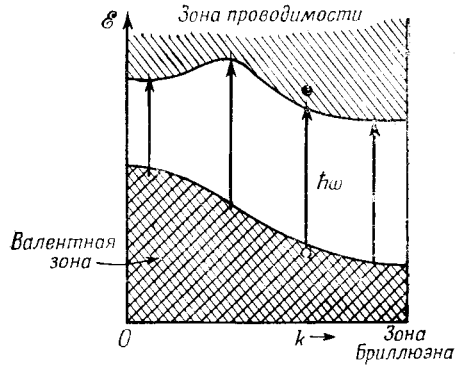
[1]) В советской литературе чаще употребляется более определенный термин — *комбинационное рассеяние.— Прим. ред.*

[2]) В советской литературе принят более точный термин — *рассеяние Мандельштама — Бриллюэна.— Прим. перев.*

где $f_{\mathbf{k}}$ — сила осциллятора [см. (8.40)] для перехода между состоянием $|\mathbf{k}\rangle$ в валентной зоне и состоянием $|\mathbf{k}+\mathbf{g}\rangle$ (расположенным непосредственно над первым в схеме приведенных зон) в зоне проводимости, причем разность энергий указанных состояний равна величине $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$. Поскольку волновой вектор $\mathbf{k}$ изменяется непрерывно, сумма переходит в интеграл вида

$$\varepsilon(0, \omega) \approx 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \int \frac{f(\omega')\, \mathcal{N}_d(\omega')\, d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \tag{8.72}$$

где $\mathcal{N}_d(\omega')\, d\omega'$ —число уровней в интервале $d\omega'$, для которых разность энергий по вертикали составляет $\hbar\omega'$; $f(\omega')$ — сила осциллятора, т. е. число порядка единицы для переходов в рассматриваемом интервале частот.



Фиг. 143. Вертикальные междузонные переходы в полупроводнике.

Интерес представляет не столько эта формула для вещественной части диэлектрической проницаемости, сколько выражение для мнимой части ее. Обращение к дисперсионным соотношениям (8.29) и (8.30) показывает, что коэффициент поглощения должен иметь вид

$$2\omega n(\omega)\, k(\omega) = \frac{\pi}{2} \frac{4\pi e^2}{m} \int f(\omega')\, \mathcal{N}_d(\omega')\, \delta(\omega - \omega')\, d\omega' = \frac{2\pi^2 e^2}{m} f(\omega)\, \mathcal{N}_d(\omega). \tag{8.73}$$

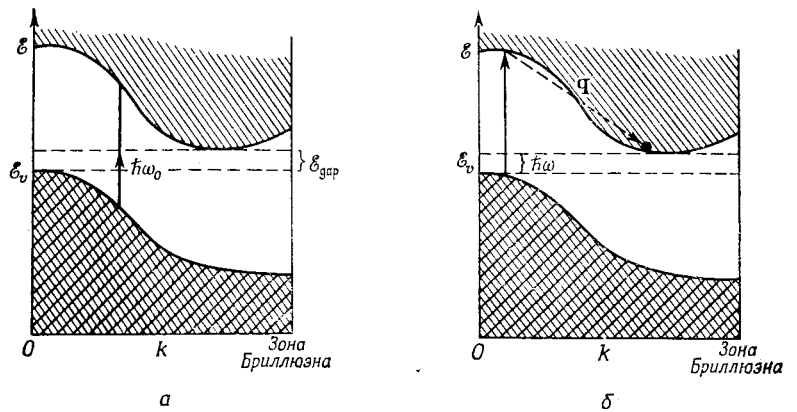
К тому же самому результату можно было бы прийти, заметив, что в диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ в формуле (5.45) входит мнимая часть, определяемая параметром α, введенным в (5.1) в качестве постоянной затухания возмущения, экранируемого системой электронов. Очевидно, этот параметр играет ту же роль, что и параметр ширины линий Γ_j в формуле (8.51), являющейся, по существу, аналогом формул (5.45) и (5.57). Поэтому, переходя в обратном направлении от (8.51) к (8.47) (фактически устремляя к нулю ширину линии каждого перехода), мы вновь приходим к формуле (8.73).

Поскольку функция $\mathcal{N}_d(\omega)$ в (8.73) описывает спектр значений разности энергий двух зон — валентной и проводимости (обе энергии даются непрерывными функциями, периодическими в обратной решетке), она имеет только сингулярности ВанХова,

указанные в § 5 гл. 2. Наиболее важной из них является *край полосы поглощения*, соответствующий минимальной (по вертикали) разности энергий $\hbar\omega_0$, между зонами. Как показано в (2.72), в этой окрестности спектр должен вести себя так, что

$$\mathscr{N}_d(\omega) \sim (\omega - \omega_0)^{1/2}. \tag{8.74}$$

Следует отметить, однако, что величина $\hbar\omega_0$ совсем не обязательно совпадает с «энергетической щелью» $\mathscr{E}_{\text{gap}}$ между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости (см. фиг. 144). Эти



Фиг. 144. *а* — прямые переходы не обязательно соответствуют ширине запрещенной зоны; *б* — переход с участием фонона.

точки могут быть расположены не вертикально друг над другом в **k**-пространстве; наименьшее расстояние *по вертикали* между зонами может несколько превышать $\mathscr{E}_{\text{gap}}$.

Тем не менее оптические переходы, соответствующие $\hbar\omega \approx \mathscr{E}_{\text{gap}}$, можно наблюдать, если допустить возможность одновременного испускания или поглощения фонона. Такие *непрямые* переходы, или переходы с *участием фонона*, легко получаются во втором порядке теории возмущений. Процесс разбивается на два этапа: например, вертикальный переход вверх — поглощение фотона, и затем переход в подходящий минимум в зоне проводимости с испусканием или поглощением фонона с достаточно большим волновым вектором **q**. Заботиться о сохранении полной энергии в промежуточном виртуальном состоянии не нужно; общим условием будет

$$\hbar\omega = \mathscr{E}_{\text{gap}} \pm \hbar\nu_{\mathbf{q}}, \tag{8.75}$$

где $\nu_{\mathbf{q}}$ — частота фонона. Так как энергия $\hbar\nu_{\mathbf{q}}$ мала (например, 0,03 *эв*) по сравнению с шириной запрещенной зоны, то результат выглядит таким образом, как будто полоса поглощения начи-

нается со значения $\mathscr{E}_{gap}$. Однако вероятность непрямых переходов значительно меньше, чем прямых, и зависит от температуры через числа заполнения фононных состояний, как в формуле (8.70).

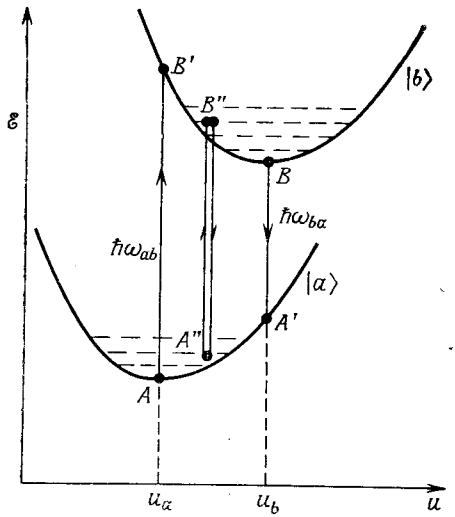
Принятая выше трактовка электронных переходов в идеальных кристаллах основана на простой одноэлектронной модели. Однако фактически при таком переходе, как на фиг. 144, в конечном состоянии имеются как дырка в валентной зоне, так и электрон в зоне проводимости. Если эти две частицы немедленно не разойдутся, они смогут взаимодействовать. При этом, как описано в § 7 гл. 6, образуется связанное состояние — экситон Ваннье — Мотта. Полная энергия экситона оказывается меньше энергетической щели между разрешенными зонами, из которых произошли рассматриваемые частицы. Иными словами, в оптическом спектре ниже фундаментального края поглощения возникают *экситонные линии*. Это явление особенно заметно проявляется в ионных кристаллах, где экситоны Френкеля, хотя и «малого радиуса» и практически неподвижные, характеризуются большими силами осцилляторов. Последние отвечают атомным или молекулярным возбужденным состояниям, из которых и произошли экситоны. В подобных материалах взаимодействие между электромагнитным полем и чисто экситонными состояниями может оказаться столь интенсивным, что возникнут особые распространяющиеся в пространстве элементарные возбуждения — поляритоны (ср. § 3 настоящей главы).

Оптические свойства полупроводников и ионных кристаллов весьма осложняются и обогащаются благодаря наличию примесей и дефектов структуры. Так, можно наблюдать различные линии поглощения, связанные с переходами между водородоподобными уровнями заряженных примесей (§ 4 гл. 6).

Теория оптических переходов в центрах окраски оказывается несколько более сложной из-за искажения решетки вблизи дефектов. Поскольку на это искажение влияет электростатическое взаимодействие с оптически активным электроном, оно должно зависеть от электронного состояния системы. Следовательно, при описании собственных состояний дефекта надо использовать как электронные, так и атомные переменные. Однако оптический переход происходит за период, соответствующий частоте поглощаемого или испускаемого света. С другой стороны, время, требующееся решетке, чтобы, деформируясь, принять конфигурацию, отвечающую новому электронному состоянию, соответствует значительно большему периоду колебаний, определяемому динамикой решетки. Поэтому с точки зрения поведения решетки переход следует рассматривать как *неадиабатический* или *мгновенный* (ср. § 11 гл. 6).

Это обстоятельство лежит в основе принципа *Франка — Кондона*, поясняемого фиг. 145. Пусть искажение решетки вблизи

дефекта можно описывать единственной переменной u, например величиной «дышащего» смещения ионов внутрь или наружу. Когда электрон находится, скажем, в состоянии $|a\rangle$, потенциальная энергия решетки имеет минимум при некотором значении u_a, не совпадающем с равновесным смещением u_b для другого электронного состояния $|b\rangle$. Оптический переход из $|a\rangle$ в $|b\rangle$ с поглощением света произойдет без изменения деформации решетки, т. е. «вертикально» вдоль линии $u = u_a$. Напротив, излучение должно идти при фиксированном значении $u = u_b$, соответствующем равновесному значению смещения в исходном электронном состоянии $|b\rangle$. Очевидно, $\hbar\omega_{ab} \neq \hbar\omega_{ba}$. Практически, однако, следует учитывать тепловое возбуждение колебаний решетки вблизи каждого минимума потенциальной энергии. Излучение фонона приведет к уширению линий и в конце концов при высоких температурах вовсе смажет различие между этими двумя процессами [1]).



Фиг. 145. Влияние смещений решетки на оптические переходы в F-центре.

Переход AB' (поглощение света) связан с бо́льшим изменением энергии, чем переход BA' (излучение света). При высоких температурах фононные уровни участвуют в электронных переходах $A''B''$, происходящих в обоих направлениях.

Межзонные оптические переходы наблюдаются, конечно, и в металлах. Там они модифицированы за счет того, что электроны могут не полностью заполнять зону или могут находиться в нескольких различных зонах. Теория таких переходов строится в принципе на основе соображений, изложенных в данном параграфе. Однако само это явление может оказаться в известной мере замаскированным благодаря высокой отражательной способности материала, связанной с большой проводимостью электронной системы (см. § 6 настоящей главы).

Другое явление, по существу эквивалентное межзонным переходам, состоит в *испускании мягкого рентгеновского излучения* (см. фиг. 146). Если удалить электрон с одного из самых глубоких атомных уровней в твердом теле, то при переходе электронов с различных других уровней вниз испускается квант рентгенов-

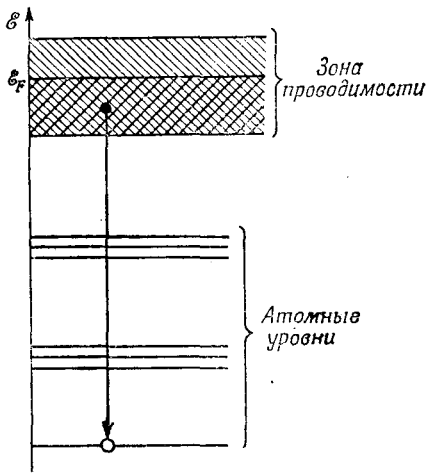
[1]) Подробнее см. [21, 22].— *Прим. ред.*

ского излучения. Мы имеем дело с переходами из валентных зон металла; интуитивно ясно, что спектр испускаемого излучения будет содержать полосу частот, соответствующих зоне состояний, занятых электронами проводимости или валентными электронами.

Фактический вид этого спектра зависит от произведения плотности состояний в зоне на квадрат модуля соответствующего матричного элемента для рассматриваемого перехода. Хорошо известно, что в гамильтониан взаимодействия между электроном и электромагнитным полем входит оператор импульса электрона (т. е. ток, отвечающий его движению), поэтому надо рассмотреть матричный элемент типа

$$\int \psi_{\mathbf{k}}^{*}(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \cdot \operatorname{grad} \phi_a(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}, \tag{8.76}$$

где ϕ_a — атомная функция, соответствующая состоянию, из которого удален электрон, $\mathbf{K}$ — волновой вектор рентгеновского излучения. Длины волн, связанные с подобными переходами, столь велики по сравнению с атомными размерами, что этим волновым множителем можно пренебречь. Никаких правил отбора для импульса не возникает, поскольку $\phi_a(\mathbf{r})$ является локализованной функцией.



Фиг. 146. Испускание рентгеновского излучения.

Однако этот матричный элемент может сильно изменяться внутри полосы в соответствии с тем, отвечает ли функция ϕ_a s- или p-состоянию, а также в зависимости от того, ведет ли себя функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ внутри атома более или менее подобно s- или p-состоянию. Взаимодействие между электронами также влияет на характер спектра. Следовательно, точный вид спектра испускания не обязательно прямым образом характеризует плотность состояний, хотя некоторые характерные свойства этой функции он должен отражать — особенно резкий обрыв на уровне Ферми.

Оптическое или рентгеновское поглощение кристаллами сопровождается возбуждением электронов на более высокие энергетические уровни. В полупроводнике или изоляторе эти возбужденные электроны, как правило, оказываются подвижными, что, естественно, приводит к появлению *фотопроводимости*. Однако носители заряда, возникшие таким путем, чрезвычайно легко

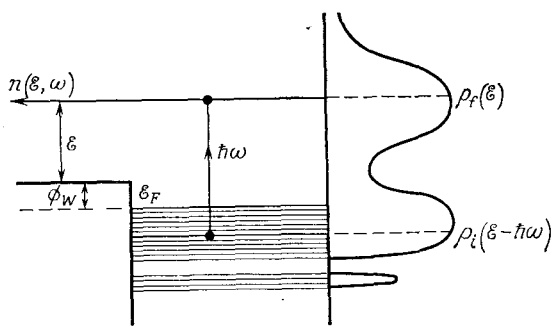
могут *захватываться* примесями и дефектами решетки, о чем свидетельствует множество сложных явлений, наблюдаемых экспериментально.

Если энергия фотона достаточно велика, то электрон может быть *выбит наружу* сквозь поверхность кристалла. Элементарная формула Эйнштейна для *фотоэффекта* просто говорит нам, что энергия электрона вне поверхности кристалла не может превышать величины

$$\mathscr{E}_{\text{макс}} = \hbar\omega - \phi_W. \tag{8.77}$$

Действительно, электрон должен преодолеть барьер, высота которого дается работой выхода ϕ_W (§ 9 гл. 6). Однако фотоэлектроны меньшей энергии должны происходить от уровней (внутри кристалла), лежащих ниже уровня Ферми. Поэтому прямые измерения величины $n(\mathscr{E}, \omega)$ — функции распределения эмиттированных электронов по энергиям при заданной частоте света ω — должны давать довольно полную информацию о вероятностях переходов из заполненных зонных состояний в пустые. Эти вероятности подобны тем, которые определяют поглощение света.

Для интерпретации результатов таких измерений естественно построить диаграмму энергетических уровней (фиг. 147) и рас-



Фиг. 147. Внешний фотоэффект.

смотреть вертикальные, или *прямые*, переходы — так же как это делалось в связи с фиг. 143. В принципе мы можем задавать значения как $\mathscr{E}$, так и ω. Соответственно здесь, казалось бы, можно получить несколько бо́льшую информацию о зонной структуре, чем, скажем, из данных по спектральному распределению межзонного поглощения [см. (8.73)]. Однако фактически фотоэмиссионные спектры для многих кристаллических твердых тел не согласуются с представлениями, изложенными выше. По-видимому, они отвечают распределению вида

$$n(\mathscr{E}, \omega) \sim \rho_f(\mathscr{E})\, \rho_i(\mathscr{E} - \hbar\omega). \tag{8.78}$$

Это соответствует тому, как если бы без всяких запретов допускались любые «непрямые» переходы между начальными и конечными состояниями с плотностями соответственно $\rho_i(\mathscr{E} - \hbar\omega)$ и $\rho_f(\mathscr{E})$. Опыты технически трудны, и в истолковании их результатов нет единого мнения. Пока еще не ясно, вызвано ли это расхождение с выводами элементарной теории просто снятием правил отбора по квазиволновому вектору вблизи поверхности, сквозь которую идет эмиссия (как в случае дифракции медленных электронов, § 9 гл. 6), или же за это ответственны многоэлектронные эффекты.

§ 6. Взаимодействие с электронами проводимости

Что же происходит с оптическими свойствами в случае, когда твердое тело является сравнительно хорошим проводником? Предположим, например, что можно пренебречь величиной ε в формуле (8.7) для комплексного показателя преломления; это предположение справедливо для металлов.

Тогда получаем

$$\mathsf{N}^2 = \frac{4\pi\sigma}{\omega} i, \tag{8.79}$$

так что вещественная и мнимая части показателя преломления равны по абсолютной величине:

$$\mathsf{n} + i\mathsf{k} = \left(\frac{2\pi\sigma}{\omega}\right)^{1/2}(1+i). \tag{8.80}$$

Наиболее очевидное следствие, вытекающее отсюда, состоит в том, что отражательная способность твердого тела становится очень большой. Из формулы (8.19) вытекает соотношение

$$\mathsf{R} \approx 1 - 2\left(\frac{\omega}{2\pi\sigma}\right)^{1/2}, \tag{8.81}$$

известное как *соотношение Хагена — Рубенса*. Отклонение от идеальной отражательной способности пропорционально

$$\left(\frac{\omega}{2\pi\sigma}\right)^{1/2} \sim \left(\frac{2\omega}{\omega_p^2\tau}\right)^{1/2}, \tag{8.82}$$

где τ — время релаксации в классической формуле (7.33) для проводимости, а ω_p — обычная плазменная частота электронного газа. Мы знаем, что отношение (8.82) будет весьма мало даже в той области, где ω приближается к инфракрасным частотам.

Элементарная макроскопическая теория предполагает, что проводимость σ не зависит от частоты. Это становится неверным, когда электрическое поле меняется столь быстро, что электроны не успевают претерпевать соударения, т. е. когда

$$\omega\tau > 1. \tag{8.83}$$

Чтобы исследовать эту область, мы должны вернуться к кинетическому уравнению (7.14).

Для полноты, а также в связи с тем, что это нам далее понадобится, выпишем уравнение Больцмана для функции распределения, которая может меняться в пространстве и во времени:

$$e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)=\frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau}+\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot\frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}}+\frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial t}. \tag{8.84}$$

Как и в случае (7.17), мы ввели время релаксации. Кроме того, здесь явно выделен член, описывающий изменение неравновесной части функции распределения $g_{\mathbf{k}}$ со временем; как видно из формулы (7.7), этот член представляет собой часть производной $\partial f_{\mathbf{k}}/\partial t$, остающуюся после учета всех остальных факторов, определяющих изменение функции распределения со временем.

Предположим теперь, что, подобно (8.3),

$$\mathbf{E}=\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} \tag{8.85}$$

и что функция $g_{\mathbf{k}}$ меняется в пространстве и во времени по такому же закону. Таким образом, положим

$$g_{\mathbf{k}}=\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\Phi(\mathbf{k})\,e^{i(\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}. \tag{8.86}$$

Подставляя это выражение в уравнение (8.84), получаем

$$e\mathbf{E}_0\cdot\mathbf{v}_{\mathbf{k}}=\frac{\Phi(\mathbf{k})}{\tau}+i\mathbf{K}\cdot\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\Phi(\mathbf{k})-i\omega\Phi(\mathbf{k}), \tag{8.87}$$

откуда

$$\Phi(\mathbf{k})=\frac{e\tau\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{E}_0}{1-i\omega\tau+i\tau\mathbf{K}\cdot\mathbf{v}_{\mathbf{k}}}. \tag{8.88}$$

Возможность столь простого решения связана с линейностью исходного кинетического уравнения.

Подобно формулам (7.20)—(7.24), имеем для проводимости

$$\sigma\cdot\mathbf{E}_0=\frac{e}{4\pi^3}\int\Phi(\mathbf{k})\,\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\frac{dS_F}{\hbar v_{\mathbf{k}}}=$$

$$=\frac{e^2}{4\pi^3}\int\frac{\tau\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\mathbf{v}_{\mathbf{k}}}{1-i\tau(\omega-\mathbf{K}\cdot\mathbf{v}_{\mathbf{k}})}\frac{dS_F}{\hbar v_{\mathbf{k}}}\cdot\mathbf{E}_0. \tag{8.89}$$

Таким образом, проводимость имеет вещественную и мнимую части; вещественная часть σ дает вклад в мнимую часть N^2, тогда как мнимая часть σ проявляется как одно из слагаемых в вещественной части диэлектрической проницаемости.

В случае обычной электромагнитной волны, фазовая скорость которой больше скорости электрона на поверхности Ферми, слагаемое $\mathbf{K}\cdot\mathbf{v}_{\mathbf{k}}$ можно опустить — оно много меньше ω. Предпо-

лагая для простоты, что металл обладает кубической симметрией, получаем из формулы (8.89).

$$\sigma(\omega) = \frac{e^2}{12\pi^3} \int \frac{\tau v\,(1+i\omega\tau)}{1+\omega^2\tau^2}\, dS_F = \sigma(0)\,\frac{1+i\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad (8.90)$$

где $\sigma(0)$ — обычная статическая проводимость металла.

Это выражение следует подставить в формулы (8.7) и (8.19). Если положить $\varepsilon = 1$, т. е. пренебречь инерционной поляризуемостью ионов, то из формул (8.7), (8.8), (7.33) и (5.53) получаются следующие выражения для вещественной и мнимой частей N^2:

$$\mathsf{n}^2 - \mathsf{k}^2 = 1 - \frac{4\pi\sigma(0)\,\omega\tau}{\omega\,(1+\omega^2\tau^2)} = 1 - \frac{\omega_p^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (8.91)$$

и

$$2\mathsf{nk} = \frac{4\pi\sigma(0)}{\omega\,(1+\omega^2\tau^2)} = \frac{\omega_p^2\tau}{\omega\,(1+\omega^2\tau^2)}. \qquad (8.92)$$

Плазменная частота электронного газа вновь входит сюда весьма существенным образом.

Изложенная *теория Друде* охватывает три различные области частот (см. фиг. 148).

I. $\omega \ll 1/\tau$. Это обычная низкочастотная область. Мнимая часть N^2 здесь велика по сравнению с вещественной частью, так что металл сильно отражает, и выполняется соотношение *Хагена — Рубенса* (8.81). Коэффициент поглощения почти не зависит от ω и пропорционален проводимости. Вещественная часть N^2 отрицательна и по абсолютной величине значительно превышает единицу.

II. $1/\tau \ll \omega \ll \omega_p$. Это *область релаксации*, где в знаменателях в выражениях (8.91) и (8.92) слагаемое $\omega^2\tau^2$ начинает играть важную роль. Коэффициент поглощения быстро спадает с частотой, он пропорционален $1/\omega^2$ и, как это ни странно, *обратно* пропорционален проводимости. Мнимая часть N^2 становится меньше вещественной, однако последняя все еще остается отрицательной и большой по величине. Она дается выражением

$$\mathsf{n}^2 - \mathsf{k}^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \qquad (8.93)$$

подобным выражениям (5.67) и (8.45). Таким образом, металл все еще сильно отражает, причем

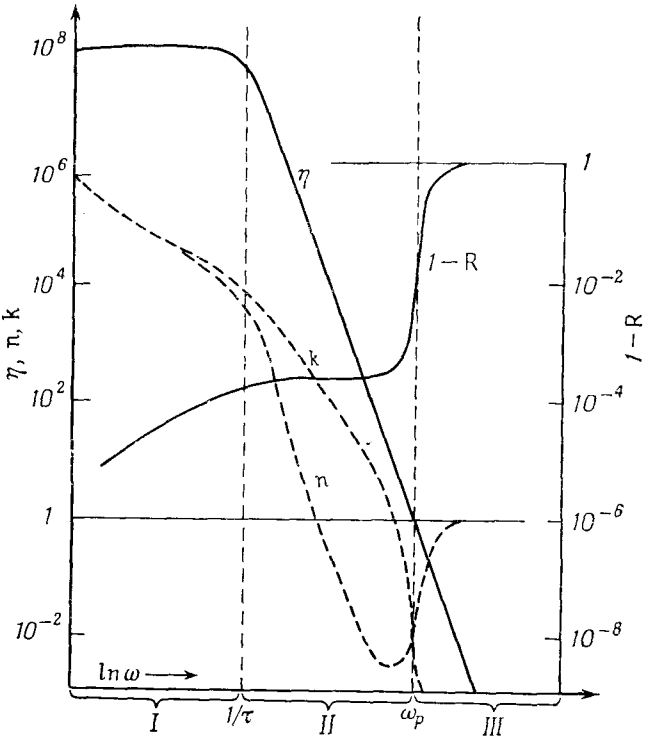
$$\mathsf{R} \approx 1 - \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma_0\tau}} \approx 1 - \frac{2}{\omega_p\tau}. \qquad (8.94)$$

III. $\omega_p \ll \omega$. Вещественная часть N^2 становится положительной, и отражательная способность спадает до нуля. Металл дол-

жен теперь стать более или менее прозрачным, поскольку коэффициент поглощения равен

$$\frac{2\omega n(\omega)\, k(\omega)}{c} \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^2 \tau c}. \qquad (8.95)$$

Из формул (8.91) и (8.92) вытекают определенные соотношения между величинами **n** и **k**, рассматриваемыми как функции ω.



Фиг. 148. Схематическое поведение оптических характеристик металлов — вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, коэффициента отражения и коэффициента поглощения.

I — область, в которой выполняются соотношения Хагена — Рубенса; *II* — область релаксации; *III* — область ультрафиолетовой прозрачности. Обратите внимание на логарифмический масштаб частоты.

В действительности, однако, они не всегда выполняются. Это можно до некоторой степени понять, если предположить, что время релаксации τ, входящее в интеграл (8.89), не постоянно, а меняется на поверхности Ферми. Таким образом, мы можем в принципе различать три интеграла

$$\int \tau v\, dS_F, \quad \int \tau^2 v\, dS_F, \quad \int \frac{v}{\tau} dS_F, \qquad (8.96)$$

соответствующие трем различным типам усреднения $\tau(\mathbf{k})$ по поверхности Ферми. Нет никаких оснований считать эти различные средние одинаковыми

Заметим также, что при высоких частотах вещественная часть N^2 зависит от интеграла

$$\int v dS_F, \tag{8.97}$$

который для свободных электронов пропорционален числу электронов и обратно пропорционален их массе. В плотности состояний, с другой стороны, появляется другой тип усреднения скорости — гармоническое среднее

$$\int \frac{dS_F}{v}, \tag{8.98}$$

как и в (4.6). Различие между двумя таким образом вычисленными средними может дать информацию об анизотропии распределения скоростей электронов — по поверхности Ферми. Нецелесообразно «исправлять» наблюдаемые величины (8.97) с помощью множителя, связанного с «оптической массой», которая тогда оказывается существенно отличной от «термической массы», выбираемой из условия соответствия формулы (8.98) выражению для электронной теплоемкости свободного электронного газа. Неявное предположение о том, что все поверхности Ферми суть сферы, часто не оправдывается даже для одновалентных металлов.

§ 7. Аномальный скин-эффект

Соотношение Хагена — Рубенса (8.81) может нарушаться еще и другим путем. Коэффициент поглощения определяемый формулой (8.79), очень велик, и электромагнитная волна очень быстро ослабляется по мере проникновения в металл. Как следует из соотношений (8.10) и (8.80), характерное расстояние, на котором затухает волна, порядка

$$\delta = \frac{c}{k\omega} = \frac{c}{(2\pi\sigma\omega)^{1/2}}. \tag{8.99}$$

Это явление хорошо известно в классике как *скин-эффект*. Назовем величину δ, даваемую формулой (8.99), *классической глубиной скин-слоя* δ_{cl}.

При высоких частотах глубина скин-слоя может стать очень малой. В очень чистых металлах при низких температурах она может стать значительно меньше средней длины свободного пробега Λ. Обычная теория электропроводности оказывается в этом случае неприменимой, поскольку эффективное поле, действующее на носитель, быстро меняется на длине, проходимой носителем между столкновениями.

Чтобы рассмотреть этот случай, надо решить кинетическое уравнение с учетом пространственного изменения функции $g_{\mathbf{k}}$. Если пренебречь изменением величин $\mathbf{E}$ и $g_{\mathbf{k}}$ во времени (рассматриваемое явление можно без труда наблюдать при частотах, значительно более низких, чем частоты, при которых наступает обсуждавшийся выше режим релаксации), то из уравнения (8.84) мы получаем дифференциальное уравнение для функции $g_{\mathbf{k}}$:

$$e\mathbf{E}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)=\frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau}+\mathbf{v}_{\mathbf{k}}\cdot\frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}}. \qquad (8.100)$$

Наиболее прямой метод решения уравнения (8.100), применимый к ряду задач, связанных с исследованием поверхностей, тонких пленок, проволок и т. д., состоит в использовании *формулы Чэмберса*

$$g(\mathbf{v},\mathbf{r})=\frac{e}{v}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\int^{\mathbf{r}}\mathbf{v}\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r}')\,e^{-s'/l v}\,ds'. \qquad (8.101)$$

Нетрудно доказать совершенно формально, что выражение (8.101) удовлетворяет дифференциальному уравнению (8.100); это есть просто обобщение обычной формулы для решения уравнения

$$\frac{dy}{dx}+\alpha y=f(x).$$

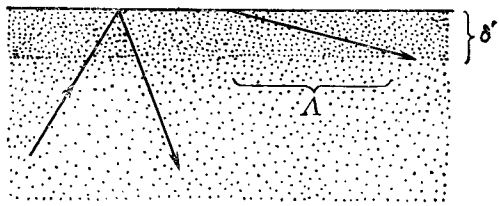
Физически это означает, что ток, создаваемый электронами в точке $\mathbf{r}$ в направлении $\mathbf{v}$, зависит от предыстории электронов, дающих вклад в этот ток. Интеграл в написанной выше формуле берется не по всему пространству, а лишь по предшествующему отрезку траектории (длиной s'), проходящей через точку $\mathbf{r}$ в направлении $\mathbf{v}$. Таким образом, в точке $\mathbf{r}'$ электроны ускоряются силой $e\mathbf{E}(\mathbf{r}')$. Со временем, однако, влияние силы, действовавшей на электрон в более ранние моменты времени, ослабевает вследствие процессов релаксации; экспоненциальный фактор характеризует величину эффекта ослабления в зависимости от расстояния, измеряемого вдоль траектории. Полуклассическая формула (8.101) в принципе тесно связана с формулой Кубо (7.15) — в последней интегрирование также проводится по предыстории системы.

Формула (8.101) позволяет вычислить силу электрического тока исходя из общей формулы (7.20). Однако заметим, что эта сила тока будет зависеть от $\mathbf{r}$, а также от граничных условий, наложенных на функцию $g(\mathbf{v},\mathbf{r})$. Таким образом, получаем интегральное уравнение, определяющее $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ как функционал электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$. С другой стороны, эти две величины связаны уравнениями Максвелла, записанными в более общей форме, чем (8.2) а именно:

$$\nabla^2\mathbf{E}=\frac{4\pi}{c^2}\frac{d\mathbf{J}}{dt}=\frac{4\pi i\omega}{c^2}\mathbf{J}(\mathbf{r}) \qquad (8.102)$$

(мы пренебрегаем здесь обычным током смещения). Таким образом, из (8.101) и (8.102) получается интегро-дифференциальное уравнение, решая которое можно получить распределение тока $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ и электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ вблизи поверхности.

Точное решение этого уравнения весьма сложно и зависит от граничных условий: оно зависит от того, отражаются ли зеркально электроны от поверхности или диффузно рассеиваются на ней. Конкретный вид полученных формул не так важен, как их физический смысл. Дело в том, что не все электроны участвуют в поглощении и отражении электромагнитной волны. Получить значительную энергию от электрического поля могут лишь те электроны, большая часть свободного пробега которых проходит внутри скин-слоя. Если, например, глубина скин-слоя равна δ', то можно предположить, что лишь часть электронов, пропорциональная δ'/Λ, *эффективно* участвует в проводимости (см. фиг. 149). Для кажущейся проводимости можно написать



Фиг. 149. Эффективны только электроны, находящиеся в скин-слое.

$$\sigma' = \frac{3}{2}\beta\frac{\delta'}{\Lambda}\sigma_0, \tag{8.103}$$

где β — множитель, введенный в связи с нестрогим характером настоящего рассмотрения.

Тогда, согласно выражению (8.99), поверхность с такой проводимостью имеет глубину скин-слоя, равную

$$\delta' = \frac{c}{(2\pi\sigma'\omega)^{1/2}} = \frac{c}{\left(2\pi\frac{3}{2}\beta\frac{\delta'}{\Lambda}\sigma_0\omega\right)^{1/2}}. \tag{8.104}$$

С помощью последнего соотношения можно найти δ' и σ'. Так,

$$\sigma' = \left(\frac{9\beta^2}{8\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{\omega^{1/3}}\left(\frac{c\sigma_0}{\Lambda}\right)^{2/3} \tag{8.105}$$

— эффективная проводимость, пропорциональная $\omega^{-1/3}$, но не зависящая от длины свободного пробега; последняя сокращается с длиной свободного пробега, входящей в обычную статическую проводимость σ_0. Выполнение указанных зависимостей означает, что мы находимся в условиях *аномального скин-эффекта*. Практически поверхность металла делают частью полого резонатора и наблюдают за изменением резонансных свойств такой системы.

Например, измеряют *поверхностный импеданс*, который как раз равен

$$Z(\omega) = -4\pi i\omega \left.\frac{E(z)}{(\partial E/\partial z)}\right]_{z=0} = \frac{4\pi c}{N} \qquad (8.106)$$

в обозначениях § 1 настоящей главы.

Есть еще ряд изменений, которые приходится ввести в теорию оптических свойств металлов в предельном случае аномального скин-эффекта, особенно если перейти к частотам, соответствующим области релаксации. Например, имеет место дополнительное поглощение мощности отраженной волны, связанное с действительным рассеянием электронов поверхностью, если последняя является «шероховатой»; вклад этого эффекта оказывается сравнимым со вкладом эффектов, рассмотренных ранее в пренебрежении таким рассеянием.

Однако наиболее интересное свойство аномального скин-эффекта — это его зависимость от геометрии поверхности Ферми. Как мы видели раньше, только те электроны, которые движутся почти параллельно поверхности, «эффективно» принимают участие в проводимости. Если наш образец представляет собой монокристалл, то эти электроны должны принадлежать узкому поясу, охватывающему поверхность Ферми. Если поверхность Ферми сильно анизотропна, то должны наблюдаться различные величины поверхностного импеданса при измерениях на различных гранях металлического кристалла и при различных ориентациях поля.

Обобщая представление об *эффективном слое* (8.103), можно установить, какое именно геометрическое свойство исследуется на опыте. Предположим, что нужно рассматривать лишь те электроны, векторы скоростей которых составляют с плоскостью (x, y) (границей металла) углы, не превосходящие $\pm\beta\delta'/\Lambda$ (электрическое поле направлено по оси x).

В некоторой точке P, принадлежащей поясу эффективных электронов, скорость $\mathbf{v}$ составляет угол θ с электрическим полем $\mathbf{E}$ (см. фиг. 150). Ширина пояса равна $2\beta\delta' \mid \rho \mid/\Lambda$, где $\mid \rho \mid$ — радиус кривизны в плоскости, проходящей через скорость $\mathbf{v}$ и ось z. Элемент этого пояса длины ds, таким образом, соответствует площади поверхности Ферми, равной

$$dS = \frac{2\beta\delta' \mid \rho \mid}{\Lambda}\, ds, \qquad (8.107)$$

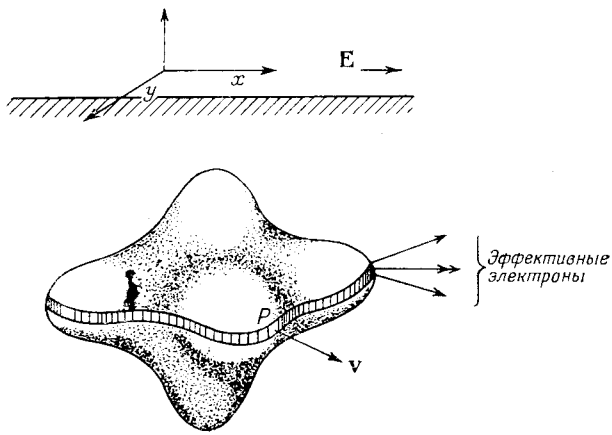
и, очевидно, дает вклад в проводимость в направлении x, определяемый обычной формулой (7.23):

$$d\sigma'_{xx} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar}\,\tau v_x\, dS_x = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar}\,\Lambda\cos\theta\,\frac{2\beta\delta' \mid \rho \mid}{\Lambda}\cos\theta\, ds. \qquad (8.108)$$

Таким образом, полная кажущаяся проводимость металла есть

$$\sigma' = \frac{e^2\beta\delta'}{2\pi^3\hbar}\int |\rho|\cos^2\theta\, ds = \frac{e^2\beta\delta'}{2\pi^3\hbar}\oint |\rho_y|\, dk_y, \qquad (8.109)$$

где ρ_y — радиус кривизны сечения поверхности Ферми плоскостью, параллельной плоскости (x, z), в точке, лежащей на поясе, а интегрирование по компоненте импульса k_y ведется по всему



Фиг. 150. Пояс эффективных электронов на поверхности Ферми.

поясу. Эту величину следует теперь подставить в выражение (8.104) и затем найти в отдельности δ' и σ'. Более полный анализ показывает, что величина введенного ранее в теорию произвольного множителя β равна:

$$\beta = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}}. \qquad (8.110)$$

Красота полученного результата состоит в том, что поверхностный импеданс не зависит ни от длины свободного пробега, ни от скорости электронов, а определяется лишь локальной кривизной, проинтегрированной по определенному поясу поверхности Ферми. Интеграл (8.109) особенно чувствителен к областям с большим радиусом кривизны, т. е. к сравнительно плоским участкам поверхности Ферми. Таким образом, он дает информацию, в какой-то степени дополнительную к информации, получаемой из других «эффектов»; последние часто зависят от мелких деталей структуры поверхности Ферми и от малых областей многосвязной поверхности Ферми. Однако обратить соотношение между данной поверхностью и совокупностью значений интегралов типа (8.109) для различных ориентаций поясов нелегко; для этого обычно требуется длительная процедура подбора по методу проб и ошибок.

§ 8. Затухание ультразвука

Теорию затухания высокочастотных упругих волн вследствие взаимодействия с электронами проводимости в металле наиболее естественно включить именно в эту главу, хотя, строго говоря, затухание ультразвука не принадлежит к числу оптических свойств. Звуковая волна в твердом теле вызывает появление электрических полей, ускоряющих электроны в основном так же, как электромагнитная волна. Но скорость звука настолько меньше скорости света (она даже меньше фермиевской скорости электронов), что наблюдаются некоторые специфические эффекты.

В обычной низкочастотной области затухание можно рассчитать с помощью элементарной кинетической теории. Газ электронов массы m с концентрацией частиц n, средней скоростью v_F и длиной свободного пробега Λ обладает вязкостью

$$\eta = \frac{1}{3} nm\Lambda v_F. \tag{8.111}$$

Эту вязкость можно учесть в обычном классическом выражении для сил, действующих на элемент среды. Тогда для постоянной затухания продольных упругих волн частоты ω получается выражение

$$\alpha = \frac{4}{5} \frac{\omega^2}{Ds^3} \eta, \tag{8.112}$$

где D — плотность газа и s — скорость звука. Это выражение можно представить в различных формах, например через проводимость (7.33):

$$\alpha = \frac{4}{15} \frac{\omega^2 m v_F^2}{e^2 D s^3} \sigma. \tag{8.113}$$

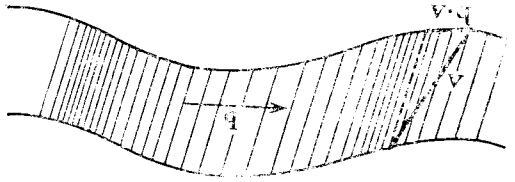
Если измерения проводятся в очень чистом металле при низких температурах, то время релаксации электронов оказывается весьма большим. Тем не менее, имея дело с ультразвуковыми волнами, очень трудно попасть в область релаксации, где $\omega\tau > 1$. Однако, поскольку скорость звука много меньше фермиевской скорости, можно получить длину свободного пробега, превышающую длину звуковой волны, т. е. добиться выполнения неравенства

$$q\Lambda > 1. \tag{8.114}$$

Чтобы рассмотреть этот случай, вернемся к формуле (8.89), дающей решение кинетического уравнения при наличии электрического поля, синусоидально изменяющегося в пространстве и во времени. Как мы видели, обобщенная проводимость равна

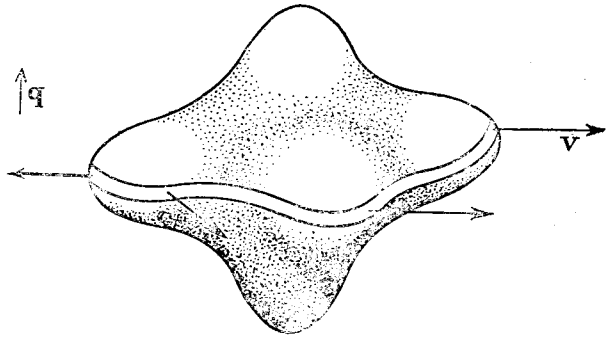
$$\sigma(\mathbf{q}, \omega) = \frac{e^2}{4\pi^3} \int \frac{\mathbf{vv}\cdot\mathbf{v}}{1 - i\tau(\omega - \mathbf{q}\cdot\mathbf{v})} \frac{dS_F}{\hbar v}. \tag{8.115}$$

При рассмотрении этой формулы в § 6 настоящей главы мы полагали $\mathbf{q} = 0$, ибо скорость электромагнитной волны так велика, что ее волновой вектор можно считать примерно равным нулю. Но когда возникновение электрического поля вызывается акустической волной, которая распространяется гораздо медлен-



Фиг. 151. «Автофазировка».

нее электронов, слагаемое $\mathbf{q}\cdot\mathbf{v}$ надо удержать. Тогда вещественная часть проводимости будет связана главным образом со вкладом тех областей поверхности Ферми, где $\omega \sim \mathbf{q}\cdot\mathbf{v}$. Это другой способ выражения того факта, что составляющая скорости электронов в направлении распространения волны равна скорости звука.



Фиг. 152. Пояс электронов, взаимодействующих с фононом с волновым вектором $\mathbf{q}$.

Это явление называется *эффектом «автофазировки»* [1]). Электрон, который оказался на гребне волны, может продолжать забирать энергию от поля, двигаясь в направлении, почти перпендикулярном вектору распространения волны (см. фиг. 151). Очевидно, только малая часть электронов на поверхности Ферми может удовлетворять этому условию. Если полностью пренебречь частотой ω, то это условие выделяет пояс на поверхности Ферми (см. фиг. 152), в точках которого скорость электронов нормальна

[1]) Мы не нашли более удачного эквивалента английскому термину «surf-riding resonance».— *Прим. ред.*

к вектору $\mathbf{q}$, — пояс точно такой же формы, как и введенный в теории аномального скин-эффекта (см. § 7 настоящей главы).

Нетрудно оценить выражение (8.115) в пределе при $q\Lambda \gg 1$. Эффективная ширина пояса зависит от того, сколь быстро возрастает величина $\tau\mathbf{q}\cdot\mathbf{v}$ при удалении от положения точного резонанса. Чем больше величина τ, тем уже становится пояс. Точно так же, как и в формуле (8.107), элемент «эффективной» площади пропорционален локальному радиусу кривизны поверхности и обратно пропорционален Λ. Например, в рассматриваемом предельном случае с помощью элементарных соображений дифференциальной геометрии можно получить точную формулу

$$\sigma_{xx}(\mathbf{q}, 0) = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar q}\oint |\rho_y|\, dk_y, \qquad (8.116)$$

где направления x и y перпендикулярны направлению распространения $\mathbf{q}$, а остальные обозначения совпадают с использованными в формуле (8.109).

Интересная особенность этой формулы состоит в том, что она не содержит параметра Λ. Важно лишь, чтобы существовал какой-либо механизм, обусловливающий в конце концов рассеяние электронов, но в рассматриваемом пределе интенсивность рассеяния не играет роли. С такой ситуацией мы уже встречались в § 7 настоящей главы. Действительно, выражение (8.116) можно использовать для вывода формулы (8.109) для аномального скин-эффекта, включая и введенный ранее произвольный множитель β. Для этого нужно, во-первых, перейти к фурье-компонентам в соотношении (8.102), полученном из уравнений Максвелла, и, во-вторых, учесть граничные условия, описывающие поведение электронов на поверхности металла.

Было бы очень хорошо, если бы в теории затухания ультразвука оказалось возможным использовать саму формулу (8.116). Опыт по измерению затухания волн, распространяющихся через монокристалл в различных направлениях, технически осуществить гораздо легче, чем опыт, связанный с изготовлением различным образом ориентированных кристаллических поверхностей, которые должны оставаться чистыми и совершенными во время измерений поверхностного сопротивления.

К несчастью, этот эксперимент не дает прямой информации о форме поверхности Ферми. Затухание действительно стремится к величине, не зависящей от длины свободного пробега электронов, т. е. соотношение (8.113) не выполняется, но истинная величина этого затухания зависит от конкретного вида взаимодействия электронов с волнами решетки. Другими словами, электрическое поле, действующее на электрон и возникающее в результате смещений атомов и появления напряжений в решетке, не

удается вычислить непосредственно; сверх того оно различно для разных точек поверхности Ферми. Казалось бы, в подынтегральное выражение в формуле (8.116) нужно подставить *потенциал деформации* типа, обсуждавшегося в § 14 гл. 6, однако этот потенциал оказывается значительно более сложным, например для случая многосвязной поверхности Ферми, и его гораздо труднее выразить через несколько параметров, чем для простого металла со свободными электронами.

Затухание ультразвука за счет взаимодействия со свободными носителями может происходить и в полупроводнике. Ионные кристаллы без центра симметрии, например соединения элементов III и V или II и VI групп (§ 2 гл. 4), обычно представляют собой *пьезоэлектрики*. Локальная деформация $W_{ij}(\mathbf{r})$ связана там не только с потенциалом деформации (6.95), но и с локальным электрическим *полем*

$$\delta E_k(\mathbf{r}) = \sum_{ij} \beta_{ijk} W_{ij}(\mathbf{r}). \qquad (8.117)$$

Бегущая волна электрического поля, переносимая макроскопической звуковой волной, взаимодействует с носителями; этот механизм взаимодействия оказывается доминирующим вплоть до сравнительно высоких микроволновых частот. Детальный характер явления зависит от значений компонент пьезоэлектрического тензора β_{ijk} в направлении вектора *поляризации* звуковой волны.

В среде со сравнительно малой проводимостью можно непосредственно наблюдать *акустоэлектрическое поле*, создаваемое пучком ультразвуковых фононов, передающих свой импульс носителям. Этот эффект, очевидно, обратен увлечению фононов электронами (§ 11 гл. 7). С ним тесно связано явление *усиления звука электронным потоком*; последнее может иметь место при наложении постоянного электрического поля в направлении распространения ультразвука. Этот эффект можно рассматривать как мазерный: энергия, поступающая от электрического поля, нарушает равновесное распределение носителей, что и приводит к когерентному испусканию фононов. Можно отметить аналогию с черенковским излучением: электрическое поле сообщает носителю дрейфовую скорость (7.31), превосходящую скорость звука, тем самым делая возможным прямое рождение фононов с сохранением энергии и импульса.

Приведенный выше вывод основан на квазиклассическом рассмотрении кинетического уравнения. Те же самые результаты можно получить (в известном смысле более строго) и из квантовой теории. Рассмотрим, например, условие (2.101), которое выражает сохранение энергии при поглощении фонона с частотой ω,

связанном с переходом электрона из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k}+\mathbf{q}$. Это условие дает

$$\hbar\omega = \mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx \mathbf{q}\cdot\frac{\partial\mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}} = \hbar\mathbf{q}\cdot\mathbf{v}_{\mathbf{k}}. \qquad (8.118)$$

Та же величина стоит, по существу, и в формуле (8.115). Другими словами, «эффект автофазировки» представляет собой не что иное, как элементарный процесс электрон-фононного взаимодействия, обсуждавшийся в § 8 гл. 2 и § 13 гл. 6.

Формулу (8.115) можно получить также и совершенно иным путем. Запишем знаменатель в виде

$$1 - i\tau(\omega - \mathbf{q}\cdot\mathbf{v}) = \frac{i\tau}{\hbar}\{\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \hbar\omega - i\hbar\alpha\}, \qquad (8.119)$$

где $\alpha = -1/\tau$. Это есть как раз знаменатель суммы, фигурирующей в формуле (5.16) и в других формулах гл. 5. После несложных манипуляций с использованием соотношения (8.118) мы получаем в случае, когда $\mathbf{q}$ и ω малы,

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \approx 1 + \frac{4\pi i\sigma_l(\mathbf{q}, \omega)}{\omega}. \qquad (8.120)$$

Здесь σ_l обозначает продольную проводимость, т. е. составляющую проводимости $\boldsymbol{\sigma}$ в направлении распространения фонона.

Другими словами, мы вновь вывели формулу (8.7). Комплексная диэлектрическая проницаемость электронного газа, вычисленная в § 1 гл. 5, уже содержит проводимость как свою мнимую часть. В формуле (5.1) мы считали $-\alpha$ произвольной постоянной, характеризующей затухание возмущающего поля, но очевидно, что есть смысл отождествить $-\alpha$ с $1/\tau$. В выражении (5.16) заключен большой физический смысл.

ГЛАВА 9

ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ

Твой вид загадочен так...
Шекспир, «Гамлет»

§ 1. Сильные магнитные поля

Вообще говоря, электронные свойства металлов при высоких температурах определяются скоростями, волновыми функциями, вероятностями переходов и т. д., усредненными сложным образом по всей поверхности Ферми. Исключая неясную и обрывочную информацию, получаемую из эффекта Кона (§ 4 гл. 5) и аннигиляции позитронов (§ 8 гл. 5), эффективное определение вида этой поверхности из экспериментальных данных связано с использованием чистых образцов при низких температурах, когда рассеяние электронов не «замазывает» явлений. В случае же когда время релаксации электронов очень мало, не ясно даже, можно ли вообще говорить о существовании поверхности Ферми. Например, при длине свободного пробега Λ неопределенность в импульсе электрона будет порядка $\hbar/\Lambda$; при высоких температурах эта неопределенность вполне может оказаться порядка размеров некоторых деталей структуры изоэнергетических поверхностей в обратном пространстве.

Мы уже рассматривали аномальный скин-эффект (§ 7 гл. 8). Почти все другие способы исследования поверхности Ферми связаны с использованием сильных магнитных полей. Влияние магнитного поля на состояние электрона описывается равенством (6.40).

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{c\hbar}[\mathbf{v} \times \mathbf{H}]. \tag{9.1}$$

Это означает, что изменение вектора $\mathbf{k}$

1) перпендикулярно направлению $\mathbf{H}$;

2) перпендикулярно скорости $\mathbf{v}$, которая в свою очередь перпендикулярна изоэнергетической поверхности.

Таким образом, точка $\mathbf{k}$ должна принадлежать *орбите*, определяемой пересечением поверхности Ферми с плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля $\mathbf{H}$ (фиг. 153). Магнитное поле просто заставляет изображающую точку двигаться по этой орбите без изменения энергии.

В отсутствие рассеяния электрон совершает один оборот за время

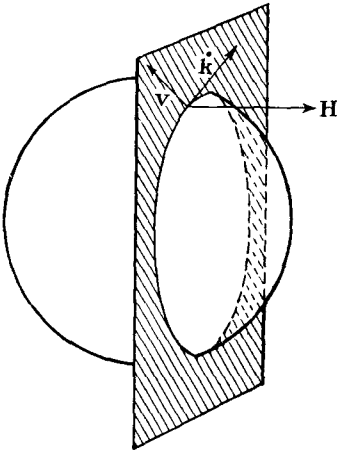
$$\frac{2\pi}{\omega_H} = \frac{c\hbar}{eH} \oint \frac{dk}{v_\perp}, \tag{9.2}$$

где $v_\perp$ — составляющая вектора $\mathbf{v}$ в плоскости, перпендикулярной магнитному полю $\mathbf{H}$ в точке $\mathbf{k}$. Соответствующая частота ω_H называется *циклотронной частотой*. Для свободных электронов элементарные геометрические соображения дают

$$\oint \frac{dk}{v_\perp} = \frac{m}{\hbar} \oint \frac{dk}{k_\perp} = \frac{2\pi m}{\hbar}, \tag{9.3}$$

так что

$$\omega_H = \frac{eH}{mc}. \tag{9.4}$$

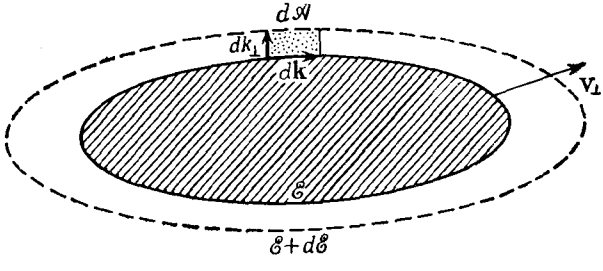


Фиг. 153. «Орбита» электрона в магнитном поле.

Принято вводить еще одну «эффективную массу» — *циклотронную массу* m_H^*, определяемую равенством

$$\omega_H = \frac{eH}{m_H^* c}. \tag{9.5}$$

Следует отметить, что величина m_H^*, вообще говоря, отличается от динамической массы электрона. Она характеризует свойства орбиты, а не отдельного электронного состояния.



Фиг. 154.

Полезное геометрическое определение циклотронной массы можно получить, замечая, что

$$v_\perp = \frac{1}{\hbar} \frac{d\mathscr{E}}{dk_\perp}, \tag{9.6}$$

где $dk_\perp$ — приращение k в плоскости орбиты, нормальное к сечению поверхности Ферми [эта формула неявно содержится уже в соотношении (6.2)]. Равенства (9.2) и (9.5) дают (фиг. 154)

$$m_H^* = \frac{eH}{c}\frac{1}{2\pi}\frac{c\hbar}{eH}\oint\frac{dk}{v_\perp} = \frac{\hbar^2}{2\pi}\oint\frac{dk_\perp}{d\mathscr{E}}dk = \frac{\hbar^2}{2\pi}\frac{\partial\mathscr{A}}{\partial\mathscr{E}}, \qquad (9.7)$$

где $\mathscr{A}$ — площадь, ограниченная орбитой, расположенной в плоскости, перпендикулярной магнитному полю **H**.

§ 2. Диамагнитный и циклотронный резонансы

Естественно предположить, что это периодическое движение электрона можно обнаружить с помощью резонанса с электромагнитным полем соответствующей частоты. Единственное условие состоит в том, что электрон должен совершить по крайней мере один оборот по орбите за время между двумя последовательными столкновениями. Довольно легко построить формальную теорию отклика системы на циркулярно поляризованную электромагнитную волну, распространяющуюся параллельно направлению магнитного поля. Удобно, например, ввести вместо составляющих вектора **k** новые переменные, характеризуя точку **k** с помощью:

1) энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ (в магнитном поле она остается постоянной);

2) проекции вектора **k** на направление магнитного поля, $k_{\mathbf{H}}$ (она также остается постоянной);

3) «фазовой переменной» ϕ, определяемой интегралом по орбите того же типа, как интеграл в (9.2), а именно

$$\phi = \omega_H\frac{c\hbar}{eH}\int^{\mathbf{k}}\frac{dk}{v_\perp}. \qquad (9.8)$$

Эта переменная удобна потому, что при наличии магнитного поля она автоматически возрастает с постоянной скоростью

$$\dot{\phi} = \omega_H \qquad (9.9)$$

и для одного полного оборота $\phi = 2\pi$.

Эти переменные можно использовать в качестве координат в кинетическом уравнении. Будем рассматривать неравновесную часть $g_{\mathbf{k}}$ в формуле (7.10) как функцию от $\mathscr{E}$, $k_{\mathbf{H}}$, ϕ. Как и в уравнении (8.84), введем время релаксации. Кроме того, в кинетическое уравнение надо добавить член

$$\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{\text{mag}} = \dot{\phi}\frac{\partial g}{\partial\phi} = \omega_H\frac{\partial g}{\partial\phi}, \qquad (9.10)$$

описывающий влияние магнитного поля на распределение электронов. Последнее выражение эквивалентно использованному

в формуле (7.137), где магнитное поле предполагалось слабым, однако форма записи (9.10) более компактна.

Возьмем поле, меняющееся во времени с частотой ω, и пренебрежем пространственным изменением напряженности поля $\mathbf{E}$. Предположим также по аналогии с (8.86), что

$$g(\mathscr{E}, k_{\mathrm{H}}, \phi) = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) \Phi(k_{\mathrm{H}})\, e^{i(\phi-\omega t)}, \tag{9.11}$$

т. е. что движение всего электронного распределения (если не каждого отдельного электрона) представляет собой вращение по орбите с частотой приложенного поля. Тогда кинетическое уравнение

$$e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) = \frac{g}{\tau} + \omega_H \frac{\partial g}{\partial \phi} + \frac{\partial g}{\partial t} \tag{9.12}$$

имеет решение

$$\Phi(k_{\mathrm{H}}) = \frac{e\tau \mathbf{v}\cdot\mathbf{E}}{1 + i(\omega_H - \omega)\tau}. \tag{9.13}$$

Как и прежде, добавка к функции распределения пропорциональна напряженности электрического поля (фиг. 155); теперь, однако, она не совпадает по фазе с внешним полем, если приложенная частота не совпадает с циклотронной частотой системы.

Проводя вычисления, аналогичные тем, которые привели нас к формуле (8.90), получаем, что металл будет вести себя так, как если бы его проводимость была равна

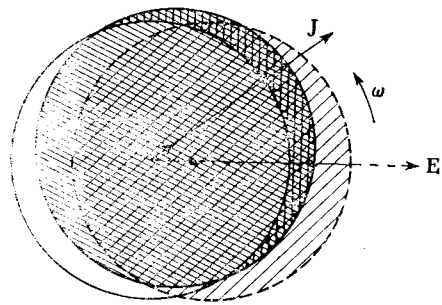
$$\sigma(\omega) = \sigma(0)\frac{1 - i(\omega_H - \omega)\tau}{1 + (\omega_H - \omega)^2\tau^2}. \tag{9.14}$$

Опыты по наблюдению поверхностного сопротивления, отражательной способности, поглощения и т. д. будут обнаруживать линию *диамагнитного резонанса* (ширины $1/\tau$) на частоте $\omega = \omega_H$. Аналогия между этим результатом и теорией оптического резонанса [см. (8.51)] очевидна. Для свободных электронов формулу (9.14) легко получить прямо из уравнения движения, однако результат (9.14) имеет бо́льшую общность. Правда, он не вполне точен для произвольной поверхности Ферми, когда предположение (9.11) означает пренебрежение высшими гармониками по переменной ϕ.

Формула (9.14) записана для циркулярно поляризованного луча, поворачивающегося *вместе* с электронами, движущимися по орбитам в магнитном поле. Из геометрических соображений очевидно, что в формуле для луча, поляризованного в противоположном направлении, вместо $-\omega$ будет стоять $+\omega$, так что резонанс будет отсутствовать. Рассмотрим, однако, *мнимую* часть $\sigma(\omega)$, которая дает вклад в *вещественную* часть комплексного показателя преломления (8.7) и, следовательно, меняет фазовую

скорость электромагнитной волны. Для линейно поляризованного луча, распространяющегося вдоль направления магнитного поля, две циркулярно поляризованные составляющие имеют разные скорости, так что плоскость поляризации непрерывно поворачивается по мере прохождения волны в кристалле. Это — хорошо известный *эффект Фарадея*.

Для полупроводников в вышеизложенном заключена почти вся теория диамагнитного резонанса. Носители заряда — электроны или дырки — занимают в пространстве энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ небольшие области, расположенные вблизи минимумов или максимумов зоны. В этих областях энергетические поверхности обычно эллипсоидальны (ср. § 5 гл. 2); можно показать, что на всех параллельных сечениях эллипсоида частота ω_H одна и та же, так что наблюдается линия, предсказываемая формулой (9.14). Разумеется, частота ω_H изменяется при изменении ориентации кристалла, тем самым давая информацию о расположении осей эллипсоида. Ситуация более сложна вблизи максимума валентной зоны в центре зоны Бриллюэна, где уровни расщепляются вследствие спин-орбитального взаимодействия (§ 9 гл. 3), но и в этом случае рассмотрение проводится в основном так же, как и раньше.



Фиг. 155. Электрическое поле смещает распределение Ферми.
Это смещение движется вокруг поверхности Ферми, затухая во времени.

В случае металлов возникают две трудности, которые, казалось бы, не позволяют наблюдать описанный эффект. Чтобы разрешить резонансную линию, надо работать на высоких частотах, когда $\omega\tau \gg 1$. В этих условиях глубина скин-слоя очень мала, и мы попадаем в аномальную область (§ 7 гл. 8). Таким образом, радиус винтообразной траектории электрона в магнитном поле в координатном пространстве будет много большим, чем то расстояние, на которое проникает электрическое поле.

Это наводит на мысль, что магнитное поле следует наложить перпендикулярно поверхности металла, так чтобы в скин-слое резонирующие электроны были «эффективны» и могли поглощать мощность. Если, однако, проанализировать эту ситуацию, то оказывается, что «резонанс» в этом случае сильно размывается и становится едва заметным. В принципе можно проследить за тем, как это происходит, подставляя формулу (9.14) в равенство (8.7). Как и в случае (8.91), комплексный показатель преломления имеет

большую мнимую часть, что связано главным образом с тем, что *вещественная* часть N^2 велика и отрицательна. Металл — слишком хороший проводник; единственное, что мы можем измерить, — это небольшое изменение отражательной способности (8.94). Чтобы увидеть в металле резонансную линию того типа, который легко наблюдается в полупроводнике, надо было бы подняться выше плазменной частоты ω_p, а это потребовало бы огромных магнитных полей.

С другой стороны, пусть мы имеем дело с материалом, удобным для наблюдения диамагнитного резонанса, — например, с очень чистым натрием при 4° К, когда уже в магнитном поле порядка нескольких тысяч эрстед $\omega_H\tau \gg 1$. Если работать на очень низкой частоте, не превышающей нескольких герц, то показатель преломления (8.7) можно сделать почти вещественным и наблюдать прохождение электромагнитной волны через металлическую пластинку. Это следует из формулы (9.14); полагая $\omega \ll \omega_H$, получаем

$$\mathsf{N} = \left(\varepsilon + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega}\right)^{1/2} \approx$$

$$\approx \left(\frac{4\pi\sigma(0)}{\omega\omega_H\tau}\right)^{1/2} = \left(\frac{4\pi nec}{H\omega}\right)^{1/2} = \frac{\omega_p}{(\omega\omega_H)^{1/2}}. \qquad (9.15)$$

Это число оказывается очень большим, порядка 10^9. Таким образом, волна распространяется через металл со скоростью всего лишь несколько сантиметров в секунду — явление, попадающее в область «человеческих» масштабов длины и времени. Важно, чтобы в выражении (9.15) частоты ω и ω_H имели один и тот же знак; в соответствии с выбором знаков в выражениях (9.8) и (9.11) это означает, что мы имеем дело с поляризованной по кругу волной, вращающейся в фазе с электронами. Диамагнитные и плазменные возбуждения электронного газа объединяются в *геликонную* ветвь. К сожалению, информация, которую можно получить из этого явления, ограничена, поскольку выражение (9.15) в первом приближении просто не зависит от геометрии поверхности Ферми. В компенсированном полупроводнике (§ 6 гл. 4) электронное и дырочное геликонные слагаемые взаимно уничтожаются и остаются лишь члены более высокого порядка, описывающие распространение *альфвеновских* волн. Это — еще одно магнетоплазменное явление, известное в астрофизике.

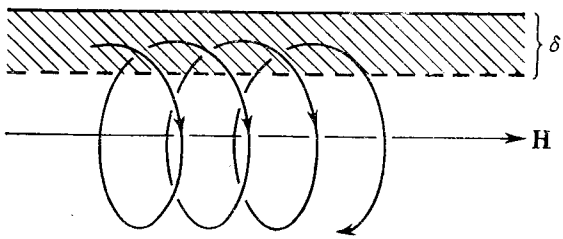
Оказывается, что сильный резонанс можно обнаружить в том случае, когда магнитное поле *параллельно* поверхности. Этот резонанс, называемый *циклотронным*, возникает следующим образом. Электрон движется по винтообразной орбите, ось которой, направленная, скажем, по оси x, параллельна поверхности (фиг. 156). После каждого оборота он попадает в скин-слой и «видит» осциллирующее электрическое поле. Если он возвращается каждый раз

в фазе с полем, то он будет приобретать от поля энергию и будет наблюдаться «резонанс».

Нетрудно вывести формулу, описывающую это явление. Запишем решение кинетического уравнения (8.101) в виде

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \int \mathbf{v} \left\{ \int_{-\infty}^{t} \mathbf{v}(\mathbf{r}', t') \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') \, e^{-(t-t')/\tau} \, dt' \right\} \frac{dS_F}{v}. \quad (9.16)$$

Здесь мы проинтегрировали по поверхности Ферми, чтобы получить полный ток. В выражении (9.16) все еще явно сохраняется основная черта решения, состоящая в том, что вклад в ток в точке $\mathbf{r}$



Фиг. 156. Циклотронный резонанс.

в момент t, происходящий от электрона со скоростью $\mathbf{v}$, зависит от импульса, переданного полем в предшествующей точке $\mathbf{r}'$, через которую электрон проходил в более ранний момент времени t'; память об этом импульсе со временем исчезает, и этот процесс описывается фактором затухания со временем релаксации τ. Этот способ описания процесса электропроводности по духу очень близок формуле Кубо (7.15).

В рассматриваемом случае траектории винтообразны. Электрон достигает точки $\mathbf{r}$ по кривой, вдоль которой затухание во времени определяется тем же самым экспоненциальным фактором. Через один период этот фактор будет равен $\exp(-2\pi/\omega_H\tau)$. Электрическое поле действует лишь в течение короткого времени, когда электрон находится в скин-слое; при каждом обороте фаза электрона будет опережать или отставать от фазы осциллирующего поля на величину $2\pi\omega/\omega_H$. Таким образом, мы можем свести интеграл по времени в формуле (9.16) к результату первого прохождения через скин-слой, умноженному на сумму факторов затухания для всех последующих прохождений, т. е.

$$(1 + e^{-w} + e^{-2w} + \ldots) = \frac{1}{1 - e^{-w}}, \quad (9.17)$$

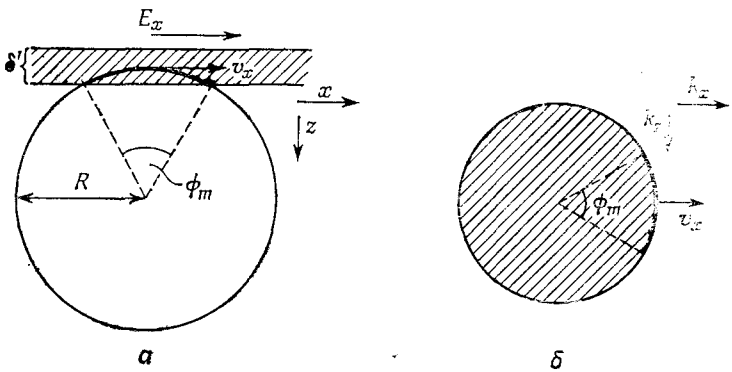
где

$$e^{-w} = \exp\left(-\frac{2\pi}{\omega_H\tau} - i\frac{2\pi\omega}{\omega_H}\right). \quad (9.18)$$

«Эффективность» электронов можно оценить, замечая, что каждый электрон остается в скин-слое лишь в течение времени порядка ϕ_m/ω_H, такого, что (фиг. 157)

$$\phi_m^2 \approx \frac{\delta'}{R} \approx \frac{\delta'\omega_H}{v_x}, \tag{9.19}$$

где R — радиус орбиты в координатном пространстве, а v_x — скорость электрона в плоскости сечения, перпендикулярного магнитному полю (причем последнее параллельно поверхности).



Фиг. 157. «Эффективны» электроны, находящиеся внутри угла ϕ_m.
а — на винтообразной траектории в координатном пространстве; *б* — на орбите на поверхности Ферми.

Большинство электронов, проходящих через скин-слой, будет сталкиваться с поверхностью металла; эти электроны рассеиваются и выбывают из игры. Эффективны лишь те электроны, которые движутся параллельно поверхности внутри скин-слоя. Рассуждая так же, как при выводе формулы (8.107), мы учтем только те электроны, которые принадлежат элементу площади поверхности Ферми

$$dS = 2\beta\phi_m \mid \rho_y \mid dk_y. \tag{9.20}$$

Здесь снова ρ_y — радиус кривизны орбиты в слое толщиной dk_y в точке, где скорость параллельна поверхности металла.

Объединяя эти рассуждения, получаем результат, по существу похожий на (8.109):

$$\sigma' = \frac{e^2\beta\delta'}{2\pi^3\hbar}\int \frac{|\rho_y|\,dk_y}{1-e^{-w}}. \tag{9.21}$$

Поверхностный импеданс теперь можно вычислить, подставляя выражение (9.21) в формулы (8.104) и (8.105).

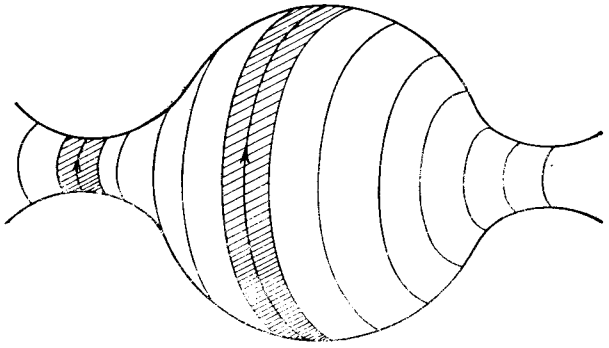
Для наших настоящих целей представляет интерес именно резонансный фактор (9.17). Он осциллирует, причем пики расположены при

$$\omega = n\omega_H \tag{9.22}$$

На практике частоту ω поддерживают постоянной, изменяя магнитное поле. Тогда условие

$$\frac{1}{H} = n\frac{e}{\omega m_H^* c}, \tag{9.23}$$

полученное с помощью выражения (9.5), есть условие появления пиков при изменении магнитного поля H. Существенно отметить, что при *циклотронном резонансе* в отличие от обычного диамаг-



Фиг. 158. Экстремальные орбиты.

нитного наблюдается не один пик [ср. формулу (9.14)]. Энергия будет поглощаться, если частота такова, что время между двумя появлениями электрона на поверхности равно целому числу периодов изменения электромагнитного поля. Острота каждого резонанса явно зависит от вещественной части w в формуле (9.18); заметный эффект получается, если справедливо нервенство $\omega_H \tau \gg 1$.

Но есть еще одна трудность. Величина ω_H (или, что то же самое, величина m_H^*) зависит от выбора орбиты. В случае произвольной поверхности Ферми эта величина *различна* для разных орбит, даже когда они принадлежат ряду параллельных слоев, перпендикулярных магнитному полю (фиг. 158). Таким образом, переменная w в формуле (9.21) сама является функцией k_y, и вклады от различных слоев не обязательно будут оставаться синфазными.

Точный расчет формы резонансной кривой становится теперь очень сложным. Но простое рассуждение, которое можно под-

крепить формальными выкладками, показывает, что основной вклад дают сечения, где масса m_H^* как функция k_y стационарна, т. е. имеет или минимум, или максимум. Если разложить m_H^* по степеням δk_y в окрестности каждой такой точки, то постоянный член даст резонансный пик, который не исчезнет при учете следующего члена разложения [порядка $(\delta k_y)^2$]. Вклады в интеграл от других областей поверхности Ферми, где масса m_H^* линейно зависит от δk_y, оказываются не в фазе и уничтожаются в результате интерференции. Мы рассуждали здесь так же, как и в обычной волновой оптике, где решения аналогичных задач удобно получать с помощью геометрического построения, известного под названием спирали Корню.

§ 3. Магнетосопротивление в сильных полях

Теория *гальваномагнитных явлений*, развитая в § 12 гл. 7, справедлива лишь в случае сферических изоэнергетических поверхностей. При $\omega_H\tau>1$ описание электронных состояний с помощью декартовых компонент вектора $\mathbf{k}$ становится математически очень громоздким и приводит к формулам, которые с трудом поддаются физической интерпретации. Проще рассматривать явления переноса с помощью кинетического уравнения, записанного в переменных $\mathscr{E}, k_H, \phi$. Будем искать стационарное решение в постоянном электрическом поле. Уравнение (9.12) в этом случае принимает вид

$$e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)=\frac{g}{\tau}+\omega_H\frac{\partial g}{\partial \phi}. \tag{9.24}$$

По аналогии с выражением (8.101) можно записать решение этого уравнения в виде

$$g(\mathscr{E}, k_H, \phi)=\frac{e}{\omega_H}\left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right)\int\limits_{-\infty}^{\phi}\mathbf{v}(\mathscr{E}, k_H, \phi)\,e^{(\phi''-\phi)/\omega_H\tau}\,d\phi''\cdot\mathbf{E}. \tag{9.25}$$

Как и в случае формулы (7.27), можно сказать, что смещение поверхности Ферми в точке, характеризуемой фазовым углом ϕ, равно сумме смещений, созданных электрическим полем в других точках орбиты, движущихся затем по орбите под действием магнитного поля, причем их влияние затухает с характерным временем релаксации τ. В случае слабого поля затухание происходит столь быстро, что наблюдается лишь небольшое отклонение направления смещения от направления электрического поля, приводящее к эффекту Холла [ср. (7.141)].

Тензор проводимости можно вычислить теперь с помощью выражения для тока

$$\mathbf{J} = 2\int e\mathbf{v}_{\mathbf{k}} g_{\mathbf{k}}\, d\mathbf{k} = \\ = \frac{e}{4\pi^3}\int\int\int \mathbf{v}(\mathscr{E}, k_{\mathbf{H}}, \phi)\, g(\mathscr{E}, k_{\mathbf{H}}, \phi)\, \frac{m_H^*}{\hbar^2}\, d\mathscr{E}\, dk_{\mathbf{H}}\, d\phi. \quad (9.26)$$

Здесь при определении элемента площади на плоскости $k_H = \mathrm{const}$ мы использовали формулы (9.7) и (9.8). Подставляя сюда выражение (9.25) и пользуясь тем, что производная от функции Ферми сводит трехмерный интеграл к интегралу по поверхности Ферми, находим для тензора проводимости в декартовой системе координат

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2}{\hbar^2}\int \frac{m_H^*}{\omega_H}\left\{\int_0^{2\pi}\int_0^{\infty} v_\alpha(\phi, k_{\mathbf{H}})\, v_\beta(\phi - \phi', k_{\mathbf{H}}) \times \right. \\ \left. \times e^{-\phi'/\omega_H\tau}\, d\phi\, d\phi'\right\} dk_{\mathbf{H}}. \quad (9.27)$$

Это есть *формула Шокли*, содержащая так называемый *интеграл по трубке*, — универсальная формула для тензора проводимости в магнитном поле. Указанный выше явный вывод этой формулы «типа Кубо» [ср. (7.15)] чрезвычайно прост, тем не менее она очень эффективна.

В слабых полях можно положить $\omega_H\tau \ll 1$ и написать

$$v_\beta(\phi - \phi') = v_\beta(\phi) - \phi'\frac{\partial v_\beta}{\partial\phi} + \ldots, \quad (9.28)$$

поскольку экспоненциальный фактор ограничивает рост ϕ'. Очевидно, что, как и в выражении (7.137), слагаемые в $\sigma_{\alpha\beta}$, зависящие от магнитного поля H, связаны с тангенциальными (к орбите) производными от скоростей электронов. В качестве упражнения полезно получить таким путем знакомые формулы для свободных электронов.

В сильных полях, когда $\omega_H\tau \gg 1$, можно использовать тот факт, что скорости суть периодические функции ϕ и ϕ'. Область интегрирования по ϕ' от 0 до ∞ можно разбить на участки, каждый длиной 2π. Таким образом,

$$\int_0^{\infty} e^{-\phi'/\omega_H\tau} f(\phi')\, d\phi' = \sum_n e^{-2\pi n/\omega_H\tau}\int_0^{2\pi} e^{-\phi'/\omega_H\tau} f(\phi')\, d\phi' = \\ = \frac{1}{1 - e^{-2\pi/\omega_H\tau}}\int_0^{2\pi} e^{-\phi'/\omega_H\tau} f(\phi')\, d\phi' \approx \\ \approx \frac{\omega_H\tau}{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{-\phi'/\omega_H\tau} f(\phi')\, d\phi'. \quad (9.29)$$

При этом множитель ω_H в формуле (9.27) сокращается:

$$\sigma_{\alpha\beta}=\frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2}{\hbar^2}\int\frac{m_H^*\tau}{2\pi}\left\{\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}v_\alpha(\phi)\,v_\beta(\phi-\phi')\,e^{-\phi'/\omega_H\tau}\,d\phi\,d\phi'\right\}dk_{\mathbf{H}} \quad (9.30)$$

(скорости, циклотронная масса и циклотронная частота, разумеется, зависят от $k_{\mathbf{H}}$, но нет необходимости явно отражать здесь это обстоятельство).

Поскольку теперь область изменения ϕ' конечна, можно разложить экспоненту в ряд

$$e^{-\phi'/\omega_H\tau}=1-\frac{\phi'}{\omega_H\tau}+\frac{1}{2}\left(\frac{\phi'}{\omega_H\tau}\right)^2-\ldots\,. \quad (9.31)$$

Остальные функции в выражении (9.30) не зависят от ω_H, т. е. не зависят от магнитного поля. Таким образом, подставляя разложение (9.31) в (9.30), мы получаем разложение тензора проводимости по степеням $1/H$.

Явные формулы для магнетосопротивления и эффекта Холла можно получить, отождествляя должным образом первые неисчезающие члены разложения для каждой из компонент тензора $\boldsymbol{\sigma}$. Направим магнитное поле по оси z, как это обычно делается. Для главного члена с учетом определения (9.8) получаем

$$\int v_x(\phi')\,d\phi'=\int v_\perp\cos\theta\,\frac{\hbar}{m_H^*}\frac{dk}{v_\perp}=-\frac{\hbar}{m_H^*}\int dk_y. \quad (9.32)$$

Это выражение обращается в нуль при обходе по замкнутой орбите.

Отсюда следует, что в разложении тензора $\sigma_{\alpha\beta}$ *будет отсутствовать член, не зависящий от* H, *если один из индексов* α, β *относится к оси, расположенной в плоскости, перпендикулярной магнитному полю* **H**.

Следующий член разложения можно преобразовать так же, как в случае (9.32), а затем проинтегрировать по частям:

$$\int_0^{2\pi}\phi' v_x(\phi-\phi')\,d\phi'=\frac{2\pi\hbar}{m_H^*}k_y(\phi)-\frac{\hbar}{m_H^*}\int_0^{2\pi}k_y(\phi-\phi')\,d\phi'. \quad (9.33)$$

Второй член в (9.33) обращается в нуль из-за того, что орбита имеет центр симметрии. Однако первый член дает вклад в компоненту $\boldsymbol{\sigma}$, определяющую эффект Холла; используя равенство (9.32), находим

$$\sigma_{yx}=\frac{1}{4\pi^3}\frac{e^2}{\hbar^2}\int\frac{m_H^*\tau}{2\pi}\frac{1}{\omega_H\tau}\int_0^{2\pi}v_y(\phi)\,\frac{2\pi\hbar}{m_H^*}k_y(\phi)\,d\phi\,dk_z=$$

$$=\frac{1}{4\pi^3}e^2\int\frac{1}{m_H^*\omega_H}\oint k_y\,dk_x\,dk_z=\frac{ec}{H}\frac{1}{4\pi^3}\int\mathcal{A}(k_z)\,dk_z, \quad (9.34)$$

где $\mathcal{A}(k_z)$ — площадь орбиты, расположенной в слое k_z.

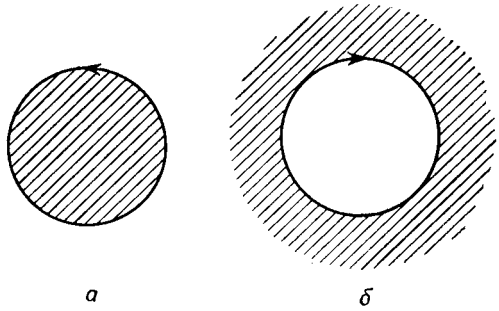
Интеграл в формуле (9.34) есть не что иное, как объем, заключенный внутри поверхности Ферми, разбитой на слои. Другими словами,

$$\sigma_{yx} = \frac{ec}{H} n, \tag{9.35}$$

где n — число электронов, заключенных внутри поверхности Ферми. Тем самым мы подтвердили справедливость соотношения (7.147 б) при очень сильных магнитных полях для произвольной поверхности Ферми.

Рассмотрим теперь, что произойдет, если мы имеем «дырочную» поверхность. Пересмотрев внимательно весь проделанный только что вывод, можно убедиться, что знак выражения (9.32) определяется направлением обхода орбиты (фиг. 159). Таким образом, замкнутый объем дырок будет давать в формуле (9.34) вклад противоположного знака. В общем случае нужно написать

$$\sigma_{yx} = \frac{ec}{H} (n_e - n_h). \tag{9.36}$$



Фиг. 159. В магнитном поле изображающая точка движется по поверхности Ферми так, что заполненная область остается, скажем, слева.

Для «электронной орбиты» (а) и для «дырочной орбиты» (б) это означает противоположные направления вращения.

Это есть обобщение рассуждений § 13 гл. 7; в сильных полях относительные подвижности двух типов носителей не играют роли. Это, однако, справедливо лишь до тех пор, пока мы имеем дело с замкнутыми изоэнергетическими поверхностями электронов и дырок.

Возвращаясь к соотношениям (9.30) и (9.31), легко найти, что в формулах для σ_{xx} и σ_{yy} члены порядка $(1/\omega_H\tau)$ обращаются в нуль; это можно без труда проверить, используя соотношения (9.32) и (9.33). Чтобы найти неисчезающую компоненту, надо перейти в (9.31) к следующему члену разложения порядка $(1/\omega_H\tau)^2$.

Проведенные выше рассуждения справедливы и для компонент σ, связанных с осью z. Так, для компонент σ_{xz} и σ_{yz} первый член равен нулю, а член порядка $1/H$ отличен от нуля; компонента σ_{zz} содержит член, не зависящий от H.

Собирая результаты, видим, что тензор проводимости в сильных полях имеет вид

$$\sigma = \begin{pmatrix} \frac{A_{xx}}{H^2} & \frac{-A_{yx}}{H} & \frac{-A_{zx}}{H} \\ \frac{A_{yx}}{H} & \frac{A_{yy}}{H^2} & \frac{-A_{zy}}{H} \\ \frac{A_{zx}}{H} & \frac{A_{zy}}{H} & A_{zz} \end{pmatrix}. \tag{9.37}$$

Здесь коэффициенты A_{xx} и т. д. отличны от нуля и не зависят от H. Заметим, что недиагональные элементы этой матрицы кососимметричны — в магнитном поле соотношения Онзагера (§ 9 гл. 7) принимают вид

$$\sigma_{xy}(\mathbf{H}) = \sigma_{yx}(-\mathbf{H}), \tag{9.38}$$

поскольку перестановка осей эквивалентна обращению магнитного поля.

С первого взгляда на эту матрицу кажется, что магнетосопротивление, измеряемое в направлении, перпендикулярном полю, должно возрастать пропорционально H^2 до бесконечности — ведь σ_{xx} убывает как $1/H^2$. Однако элементарное рассуждение показывает, что это неверно. На опыте мы измеряем э.д.с. в проволоке, по которой течет ток. Как и в случае формулы (7.161), мы должны найти соответствующую компоненту *тензора сопротивления*, обратного тензору (9.37).

Рассмотрим, например, поперечное сопротивление ρ_{xx}. Из элементарных соотношений матричной алгебры следует, что

$$\rho_{xx} = \frac{1}{\Lambda}\frac{A_{yy}A_{zz} + A_{zy}^2}{H^2} = \frac{(A_{yy}A_{zz} + A_{zy}^2)/H^2}{(A_{zz}A_{yx}^2)/H^2 + (A_{xx}A_{yy}A_{zz} + A_{xx}A_{zy}^2 + A_{yy}A_{zx}^2)/H^4} \to \frac{A_{yy}A_{zz} + A_{zy}^2}{A_{zz}A_{yx}^2} \tag{9.39}$$

с точностью до членов низшего порядка по $1/H$. Таким образом, *поперечное магнетосопротивление в сильных полях стремится к постоянной величине*. Говорят, что имеет место *насыщение* этой компоненты. Это характерно для всех диагональных компонент тензора $\boldsymbol{\rho}$. Мы уже отметили это свойство при рассмотрении простой двухзонной модели (§ 13 гл 7).

Хотя проводимость σ_{xx} стремится к нулю, тем не менее это не означает, что не может течь ток. Э.д.с. в направлении оси x связана с холловским током в направлении оси y. Э.д.с. в направлении y, связанная с этим током, вызывает в свою очередь появление холловского тока в направлении x, и именно этот ток мы и наблюдаем.

Для самой постоянной Холла мы получаем в том же предельном случае выражение

$$\rho_{xy} \to \frac{H}{A_{yx}}, \tag{9.40}$$

которое с учетом формулы (9.36) дает

$$R = \frac{1}{(n_e - n_h)\, ec}. \tag{9.41}$$

В частном случае *компенсированного* металла, т. е. металла с одинаковым числом электронов и дырок, это выражение обращается в бесконечность. Возвращаясь вновь к формуле (9.36), мы видим, что линейный по $1/H$ вклад в компоненту σ_{yx} обращается в нуль. В этом случае все компоненты тензора удельного сопротивления, включая и сам коэффициент Холла, должны квадратично возрастать в магнитном поле без насыщения.

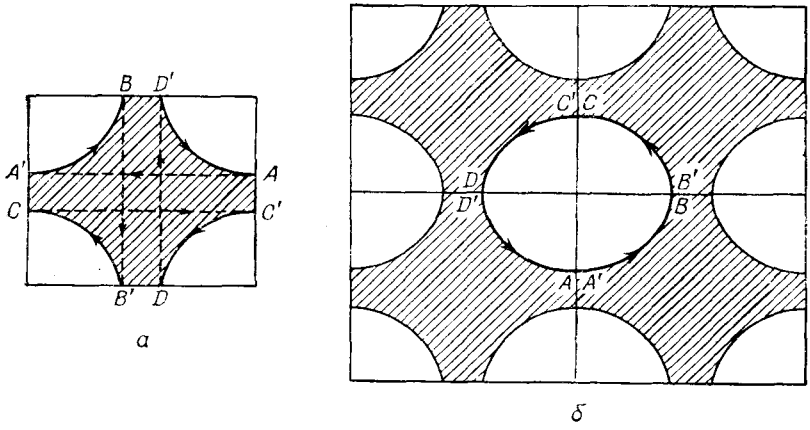
§ 4. Открытые орбиты

Начиная с формулы (9.33) и далее, везде молчаливо предполагалось, что мы имеем дело только с замкнутыми изоэнергетическими поверхностями для электронов или для дырок, или для тех и других. Но такая ситуация не является единственно возможной. Рассмотрим, например, поверхность Ферми, которая касается границы зоны Бриллюэна, как на фиг. 160, *а*. Рассмотрим электрон, вылетающий из точки D' на этом плоском сечении. Что произойдет, когда он достигнет точки A? Как показано в § 3 гл. 3, эта точка **k**-пространства эквивалентна точке A', получаемой из A трансляцией на вектор обратной решетки. Из точки A' изображающая точка движется в B, а затем с помощью трансляции переходит в эквивалентную точку B' и далее в точки C, C', D и D'.

Такое построение «орбиты» кажется искусственным, так как представляется, что она разрывна на границах зоны. Однако фактически точки A и A' отвечают точно одной и той же волновой функции. Чтобы пояснить это, нарисуем схему *повторяющихся* зон, как в § 3 гл. 3 и § 8 гл. 6. Вместо того чтобы сдвигать рассматриваемую точку на вектор обратной решетки каждый раз, когда она пересекает границу зоны, пристроим еще одну ячейку обратной решетки по другую сторону от границы. Орбита теперь непрерывна на границе зоны, ее различные участки соединяются, как показано на фиг. 160, *б*. Мы назовем такую орбиту *дырочной*, поскольку она ограничивает незаполненную область **k**-пространства. Ей соответствует своя характерная циклотронная частота, так же как и орбитам, рассмотренным в § 1 настоящей главы.

На самом деле обратная решетка трехмерна, что показано на фиг. 161. Очевидно, что различные плоские сечения такой много-

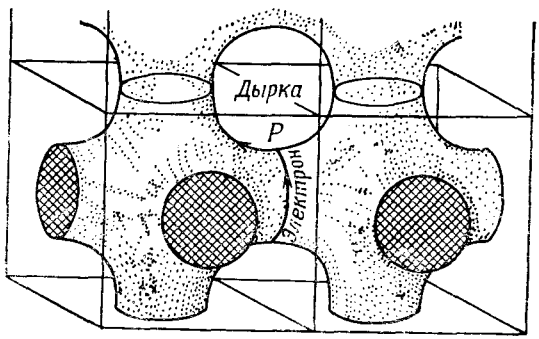
связной поверхности Ферми могут давать как электронные, так и дырочные орбиты; рассуждение, приводящее к формуле (9.36), должно быть видоизменено.



а *б*

Фиг. 160. Орбита.
а — в приведенной зоне; *б* — в схеме повторяющихся зон.

Существует еще одна возможность, указанная на фиг. 162. Имеется плоскость, линия пересечения которой с поверхностью Ферми не есть замкнутая кривая. «Орбиты» в этой плоскости



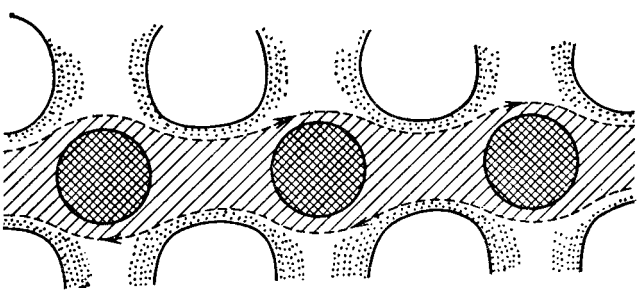
Фиг. 161. На многосвязной поверхности Ферми могут быть электронные и дырочные орбиты.
В точке *P* носители можно отнести к любому типу в зависимости от направления поля.

являются *открытыми*. Под действием магнитного поля изображающая точка не возвращается назад в первоначальное положение. Соответствующий вектор **k** непрерывно меняется до бесконечности в схеме повторяющихся зон.

Существование открытых орбит в корне меняет рассмотрение, проведенное в предыдущем параграфе. Пусть, например, имеется открытая орбита в направлении оси y. Тогда уже нельзя утверждать, что интеграл (9.32),

$$\int v_x(\phi')\,d\phi' = -\frac{\hbar}{m_H^*}\int dk_y, \tag{9.42}$$

обращается в нуль. Действительно, при внимательном рассмотрении оказывается, что этот интеграл по траектории может содержать положительно определенное подынтегральное выражение



Фиг. 162. Открытая орбита.

и, следовательно, должен быть конечным [1]). Таким образом, интеграл этого типа будет давать вклад во все компоненты тензора σ, связанные с направлением x; в частности, компонента σ_{xx} не будет пропорциональна $(1/\omega_H\tau)^2$, а окажется не зависящей от H.

Здесь опять нужно соответствующим образом рассчитать магнетосопротивление. Вместо (9.37) мы имеем в низшем порядке по $1/H$

$$\sigma = \begin{pmatrix} B_{xx} & \dfrac{-A_{yx}}{H} & -B_{zx} \\ \dfrac{A_{yx}}{H} & \dfrac{A_{yy}}{H^2} & \dfrac{-A_{zy}}{H} \\ B_{zx} & \dfrac{A_{zy}}{H} & A_{zz} \end{pmatrix}. \tag{9.43}$$

[1]) Строго говоря, следует переопределить «фазовую переменную» ϕ для случая открытых орбит. При этом не возникает трудностей; нужно лишь ввести переменную, изменяющуюся вдоль траектории электрона в k-пространстве.

Отсюда явствует, что компонента ρ_{xx} ведет себя так же, как следует из формулы (9.39), стремясь к насыщению; однако для y-компоненты тензора сопротивления мы получаем

$$\rho_{yy} = \frac{1}{\Delta}(B_{xx}A_{zz} + B_{zx}^2) =$$

$$= \frac{B_{xx}A_{zz} + B_{zx}^2}{\{A_{zz}(A_{yx}^2 + B_{xx}A_{yy}) + B_{xx}A_{yx}^2 + A_{yy}B_{zx}^2\}/H^2} \sim H^2. \qquad (9.44)$$

Таким образом, *поперечное магнетосопротивление в направлении открытой орбиты возрастает пропорционально H^2, не обнаруживая насыщения.*

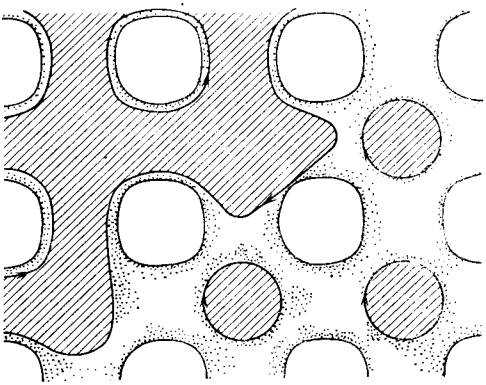
Это поразительное явление важно при изучении поверхности Ферми. Исследование магнетосопротивления монокристаллов в зависимости от ориентации относительно магнитного и электрического полей дает сведения о топологии поверхности. Например, если обнаруживаются направления, в которых насыщение не наступает, то поверхность Ферми должна непрерывно переходить из одной зоны в другую в схеме повторяющихся зон; она не может состоять из замкнутых областей электронов и дырок, если только объемы этих областей не совпадают в точности друг с другом [ср. (9.41)].

На фиг. 162 изображена типичная открытая орбита. На первый взгляд могло бы показаться, что все открытые орбиты такой же природы, т. е. что они проходят вдоль «осей» многосвязной поверхности Ферми. Таким образом, можно было бы ожидать, что направления, для которых отсутствует насыщение магнетосопротивления, будут точными направлениями симметрии кристалла.

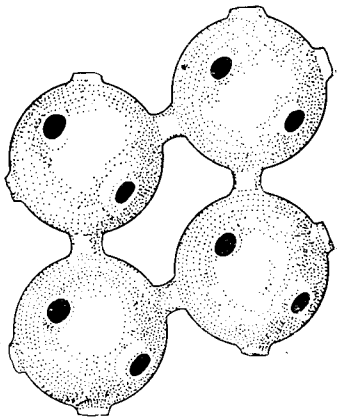
Это, однако, неверно, в чем можно убедиться с помощью следующего рассуждения. Пусть некоторая плоскость пересекает многосвязную поверхность Ферми под таким углом, что в сечении будут присутствовать как замкнутые электронные орбиты, так и замкнутые дырочные орбиты (фиг. 163). Тогда будет присутствовать и открытая орбита или по крайней мере протяженная орбита, отделяющая часть плоскости, содержащую электронные орбиты, от той ее части, которая содержит дырочные орбиты.

Доказательство проводится на основании интуитивных соображений. Нельзя нарисовать замкнутые петли с затемненными областями внутри, изображающие электронные орбиты, и замкнутые петли с затемненными областями снаружи, изображающие дырочные орбиты, не проведя дополнительную границу между затемненными и незатемненными областями. Разумеется, эта граница может представлять собой большую замкнутую петлю — *протяженную орбиту*, но нетрудно найти случаи, когда она неограниченно простирается в произвольном направлении в обратной

решетке. Это проще всего понять, рассмотрев простые модели. При этом оказывается, что часто встречаются *апериодические* открытые орбиты такого рода, идущие в направлениях, которые



Фиг. 163. Открытая орбита, разделяющая области электронных и дырочных орбит.



Фиг. 164. Поверхность Ферми у меди.

составляют заметный угол с осями симметрии. Так обстоит дело, например, в благородных металлах Cu, Ag, Au, поверхности Ферми которых изображены на фиг. 164.

§ 5. Магнетоакустические осцилляции

Как мы видели в § 8 гл. 8, измерение затухания ультразвуковых волн не позволяет непосредственно определять форму поверхности Ферми. Однако если наряду с ультразвуковой волной приложено магнитное поле, то наблюдаются явления, которые прямо зависят от геометрии поверхности Ферми.

Эти явления чрезвычайно сложны и в теоретическом и в экспериментальном отношении; направления магнитного поля, вектора распространения ультразвуковой волны и вектора поляризации можно ориентировать друг относительно друга многими различными способами. Полное рассмотрение должно было бы основываться на тензоре обобщенной проводимости $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)$, аналогичном тензору (8.115), но выраженном через циклотронные координаты, как в (9.14) или (9.21). Это можно сделать, но это неизбежно приводит к значительным осложнениям вследствие геометрической сложности ситуации.

Существо дела ясно видно на следующем простом примере. Пусть магнитное поле направлено по оси z, а поперечная ультразвуковая волна с вектором поляризации, направленным по оси y,

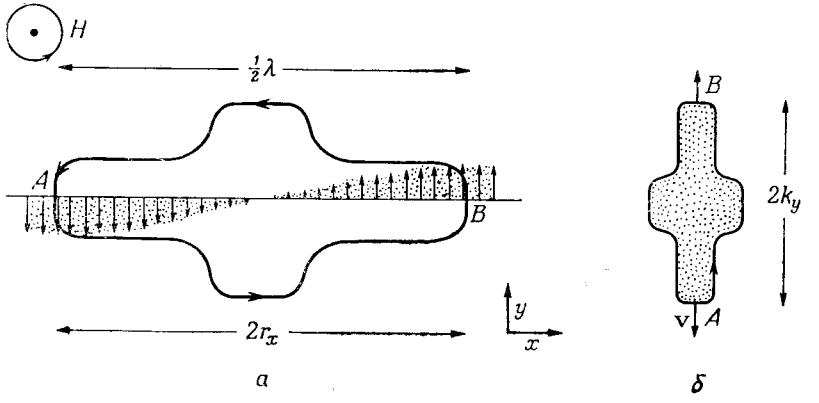
распространяется в направлении x. Рассмотрим действительный путь электрона в координатном пространстве. Для свободных электронов это будет винтообразная кривая, т. е. в проекции на плоскость (x, y) — окружность. Для «орбиты» в $\mathbf{k}$-пространстве также легко найти проекцию. В общем случае [см. (6.40)]

$$\dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{c\hbar}[\mathbf{H} \times \dot{\mathbf{r}}]. \tag{9.45}$$

Элементарное интегрирование по времени дает

$$\mathbf{k} = \frac{e}{c\hbar}[\mathbf{H} \times \mathbf{r}]. \tag{9.46}$$

Орбита, по которой движется точка $\mathbf{k}$ в $\mathbf{k}$-пространстве, совпадает с проекцией на плоскость (x, y) траектории, описываемой точкой $\mathbf{r}$ в координатном пространстве, «растянутой» в $eH/c\hbar$ раз и повернутой на угол $\pi/2$ относительно $\mathbf{H}$.



Фиг. 165. *а* — траектория электрона в координатном пространстве; *б* — орбита на поверхности Ферми.

Рассмотрим теперь электрическое поле, создаваемое звуковой волной. Для всех практических целей можно считать это поле стационарным, осциллирующим в пространстве и перпендикулярным направлению распространения. Практически, чтобы добиться выполнения условия $\omega_H \tau \gg 1$, требуются столь сильные магнитные поля, что $\omega_H \gg \omega$; электрон успевает совершить много оборотов, прежде чем произойдет рассеяние или прежде чем изменится электрическое поле. Важную роль при этом играет характер изменения электрического поля, действующего на электрон, при перемещении его по траектории.

Как видно из фиг. 165, возможно такое распределение электрического поля, что электрон ускоряется в обеих точках, в которых векторы $\mathbf{E}$ и $\mathbf{v}$ параллельны. Это *геометрический резонанс*; он,

очевидно, наступает, когда диаметр орбиты равен нечетному числу полуволн поля:

$$2r_x = \frac{\hbar c}{eH} 2k_y = \left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda. \tag{9.47}$$

Для заданной длины волны и при изменении напряженности магнитного поля интенсивность поглощения будет осциллировать с определенным периодом по $1/H$. Этот период должен давать диаметр поверхности Ферми, измеренный между точками, в которых скорость электронов параллельна электрическому вектору, возникающему при прохождении звуковой волны.

Однако условие резонанса (9.47) не очень точное. Это видно из рассмотрения случая круговой орбиты, где, скажем,

$$v_y(t) = v_0 \sin \omega_H t \tag{9.48}$$

и

$$x(t) = r_x \sin \omega_H t, \tag{9.49}$$

так что в поле $E_y \exp(iqx)$ энергия, поглощенная за период, равна

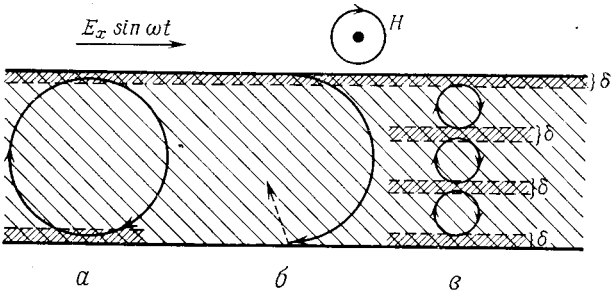
$$\int \mathbf{E}\cdot\mathbf{v}\, dt = E_y v_0 \int_0^{2\pi/\omega_H} \exp(iqr_x \sin \omega_H t) \sin \omega_H t\, dt =$$

$$= \frac{E_y v_0}{\omega_H} \int_0^{2\pi} \exp(iqr_x \sin \xi) \sin \xi\, d\xi = \frac{E_y v_0}{\omega_H} 2\pi J_1(qr_x). \tag{9.50}$$

Таким образом, «резонансы» будут наступать в тех точках, в которых функция Бесселя $J_1(qr_x)$ имеет максимумы. Вместо $(n + {}^1/_2)$ в (9.47) мы получаем числа 1,22; 2,23; 3,24... $(n + {}^1/_4)$. Следовательно, надо проявлять осторожность при интерпретации эффекта. Более того, в расчет входит соотношение между полем напряжений упругой волны и силами, действующими на электроны; вид этого соотношения влияет на положение резонансов.

Диаметр набора вписанных электронных орбит можно определить еще более прямым путем с помощью *эффекта Гантмахера*, или *радиочастотного размерного эффекта*. На произвольной частоте радиодиапазона $\omega \ll \omega_H$ измеряется поверхностный импеданс тонкой пластинки очень чистого металла, параллельно поверхности которой приложено магнитное поле. Ускоряемый в скин-слое электрон описывает замкнутую траекторию, диаметр которой возрастает с уменьшением поля H. Когда размер траектории становится достаточно большим, электрон сталкивается с нижней поверхностью пластинки и рассеивается. Поскольку поверхностный импеданс чувствует «эффективные» электроны (см. § 7 гл. 8 и § 2 настоящей главы), он изменяется, когда величина $2r_x$ в формуле (9.47) делается равной толщине образца (фиг. 166).

Возможность наблюдать это явление не связана с условиями диамагнитного резонанса, а сам эффект выражен резче, чем магнетоакустический, поскольку поверхность представляет собой реальный пространственный разрыв. Однако и в этом случае наблюдаются осцилляции с периодом, не зависящим от $1/H$: происходит наложение вкладов от различных групп экстремальных орбит. Причина этого состоит в том, что эффективные электроны из скин-слоя, расположенного около верхней поверхности пластинки,



Фиг. 166. Радиочастотный размерный эффект.
а — экстремальная траектория; *б* — траектория, отвечающая рассеянию стенкой; *в* — цепочка траекторий, связанных с внутренними скин-слоями.

приводят к появлению тонкого слоя тока, расположенного ниже этой поверхности на расстоянии, равном диаметру орбиты. Этот новый «скин-слой» выступает в качестве источника нового набора траекторий и т. д. Если цепочка таких траекторий как раз умещается на толщине пластинки, создавая «скин-слой» и на нижней ее поверхности, то образец будет казаться гораздо более прозрачным для радиочастотного поля, чем можно было бы ожидать. Но как только электроны нижней траектории начнут ударяться о поверхность, картина резко изменится. Благодаря дополнительным возможностям комбинации различных групп экстремальных траекторий наблюдения здесь оказываются довольно сложными. Однако эти и подобные им нерезонансные *магнетоморфные* явления могут дать весьма обильную информацию о поверхности Ферми.

§ 6. Квантование орбит

Циклотронная частота ω_H подобна частоте простого гармонического осциллятора. Можно ожидать, следовательно, что энергия будет квантоваться, причем порция энергии будет равна $\hbar\omega_H$. Это справедливо, хотя совершенно общее доказательство еще не может быть проведено.

Рассмотрим свободные электроны в магнитном поле. Для них справедливо уравнение Шредингера

$$\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 \psi = \mathscr{E}\psi, \tag{9.51}$$

где $\mathbf{A}$ — вектор-потенциал. Мы ищем стационарные состояния такой системы. Выберем калибровку, при которой

$$\mathbf{A} = (0, Hx, 0), \tag{9.52}$$

так что ротор $\mathbf{A}$ дает магнитное поле H, направленное по оси z.

Подставляя (9.52) в уравнение (9.51), получаем

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{ieH}{\hbar c}x\right)^2\psi + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{2m\mathscr{E}}{\hbar^2}\psi = 0. \tag{9.53}$$

Это уравнение, очевидно, должно иметь решение вида

$$\psi(x, y, z) = e^{i(\beta y + k_z z)}u(x), \tag{9.54}$$

где функция $u(x)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \left\{\frac{2m\mathscr{E}'}{\hbar^2} - \left(\beta - \frac{eH}{\hbar c}x\right)^2\right\}u = 0, \tag{9.55}$$

и

$$\mathscr{E}' = \mathscr{E} - \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2. \tag{9.56}$$

Движение в направлении оси z, т. е. вдоль поля, не отличается от движения свободного электрона, и вклад в кинетическую энергию точно такой же. Но для определения характера движения в плоскости (x, y) надо решить уравнение на собственные значения (9.55); его можно записать в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2 u(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\left(\frac{eH}{mc}x - \frac{\hbar\beta}{m}\right)^2 u(x) = \mathscr{E}'u(x). \tag{9.57}$$

Это есть не что иное, как одномерное уравнение Шредингера для волновой функции $u(x)$ простого гармонического осциллятора с частотой

$$\omega_H = \frac{eH}{mc} \tag{9.58}$$

и с центром в точке

$$x_0 = \frac{1}{\omega_H}\frac{\hbar\beta}{m}. \tag{9.59}$$

Таким образом,

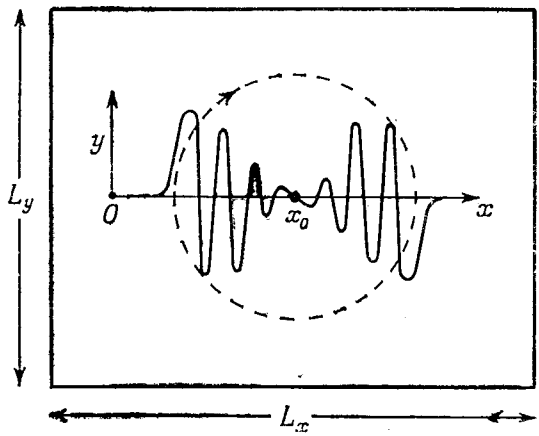
$$\mathscr{E}' = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_H \tag{9.60}$$

и

$$\mathscr{E} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_H + \frac{\hbar^2}{2m}k_z^2. \tag{9.61}$$

Это и есть искомый результат: энергия электрона представлена в виде суммы энергии поступательного движения вдоль магнитного поля и квантованной энергии циклотронного движения в плоскости, перпендикулярной магнитному полю.

Возникает интересный вопрос: как вычислять число состояний? Пусть, как и в § 7 гл. 1, мы имеем ящик со сторонами L_x, L_y, L_z. Составляющая k_z квантуется, как обычно, и расстояния между соседними значениями ее равны $2\pi/L_z$. Из вида волновой функ-



Фиг. 167. Решение уравнения Шредингера для электрона в магнитном поле.

ции (9.54) следует также, что число β квантуется и расстояния между соседними значениями β равны $2\pi/L_y$. Энергия не зависит от β, так что для данной величины n, казалось бы, можно выбрать любую величину β из бесконечной последовательности.

Фактически это не так. Как показывает выражение (9.59), функция u зависит от β через положение центра осциллятора

$$x_0 = \frac{1}{\omega_H}\frac{\hbar\beta}{m} = \frac{v_y}{\omega_H}. \tag{9.62}$$

Это означает, что если электрон вылетает в направлении y со скоростью v_y, то он будет двигаться в магнитном поле по окружности с центром в точке x_0 (см. фиг. 167). Эта окружность не должна быть слишком большой: точка x_0 должна быть расположена внутри ящика, так что на положение центра накладывается ограничение

$$0 < x_0 < L_x. \tag{9.63}$$

В силу (9.62) это накладывает ограничение на область разрешенных значений β. Эта переменная не только квантуется (с рас-

стоянием между соседними значениями, равным $2\pi/L_y$), но и должна удовлетворять условию

$$0<\beta<\frac{m\omega_H}{\hbar}L_x=\frac{eH}{c\hbar}L_x. \tag{9.64}$$

Таким образом, имеется только

$$p=\frac{L_y}{2\pi}\frac{m\omega_H}{\hbar}L_x \tag{9.65}$$

различных значений β. Каждый уровень энергии (9.61), соответствующий данному выбору n и k_z, p-кратно вырожден. Магнитное поле, конечно, разрушило нашу первоначальную схему квантования. Переменные k_x, k_y, k_z, которые были раньше координатами в $\mathbf{k}$-пространстве, не являются более «хорошими квантовыми числами»; заданным значениям совокупности этих параметров не соответствует определенная волновая функция (9.54). Тем не менее воспользуемся этим пространством и изобразим p новых уровней, которые соответствуют некоторому значению энергии $\mathscr{E}$ (9.61), с помощью поверхностей, соответствовавших этой энергии в первоначальной схеме. Если не обращать внимания на координату z, то получается, что эти поверхности (фиг. 168) представляют собой окружности в плоскости (x, y). Фактически новые состояния не локализованы в той или иной точке окружности, а вращаются по ней с частотой ω_H. Мы можем классифицировать различные уровни в магнитном поле, указывая окружности, на которых они расположены.

Действительно, можно убедиться, что полное число уровней, связанных с данным макроскопическим объемом $\mathbf{k}$*-пространства, остается в новой схеме тем же, что и прежде.* Мы можем пользоваться соотношением (9.7); площадь между двумя изоэнергетическими поверхностями, разделенными энергией $\delta\mathscr{E}$, равна

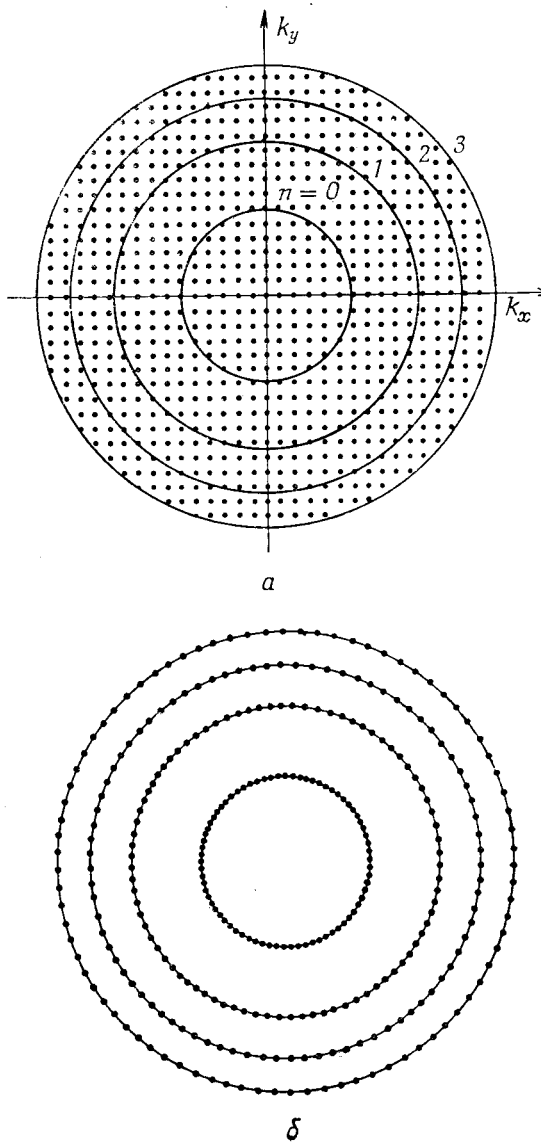
$$\delta\mathscr{A}=\frac{2\pi m_H^*}{\hbar^2}\delta\mathscr{E}. \tag{9.66}$$

Пусть величина $\delta\mathscr{E}$ равна кванту циклотронной частоты $\hbar\omega_H$. Вспомним, что плотность «разрешенных» состояний в обычной схеме квантования равна $(L_xL_y)/(2\pi)^2$ на единицу площади плоскости (k_x, k_y) (ср. § 6 гл. 1). Таким образом, числом состояний между двумя квантованными орбитами равно

$$\frac{L_xL_y}{(2\pi)^2}\delta\mathscr{A}=\frac{2\pi m_H^*}{\hbar^2}\hbar\omega_H\frac{L_xL_y}{(2\pi)^2}=p \tag{9.67}$$

в силу (9.65).

Это и есть искомый результат. Он показывает, что влияние магнитного поля сводится к тому, что оно, так сказать, создает квантованные орбиты в $\mathbf{k}$-пространстве и заставляет свободные



Фиг. 168. Схема квантования для свободных электронов.
а — в отсутствие магнитного поля; *б* — в магнитном поле.

электроны «конденсироваться» на ближайших орбитах. Число состояний на каждой орбите точно равно числу прежних «разрешенных состояний» в кольце, в котором лежит орбита.

Что же происходит в общем случае, когда мы имеем дело с электронами в кристалле? Для одной зоны применима квазиклассическая теория § 5 гл. 6. Уравнение Шредингера (6.30) для эквивалентного гамильтониана в магнитном поле имеет решения, которые удовлетворяют принципу соответствия и квантуются с помощью формулы Бора, определяющей возможные значения фазового интеграла:

$$\oint \mathbf{p}\cdot d\mathbf{r} = (n + \gamma)\, 2\pi\hbar. \qquad (9.68)$$

Здесь n — целое число, γ — фазовая поправка (типичное ее значение есть $^1/_2$), а $\mathbf{p}$ и $\mathbf{r}$ — сопряженные переменные, обозначающие импульс и координату частицы, движущейся по орбите.

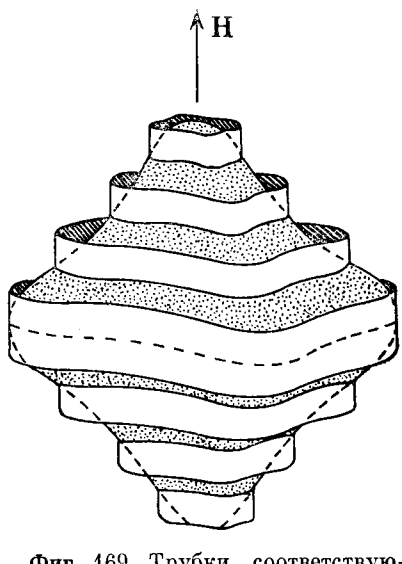
Для импульса мы можем принять обычное соотношение

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} + \frac{e}{c}\mathbf{A}, \qquad (9.69)$$

а положение $\mathbf{r}$ электрона на траектории в координатном пространстве можно вычислить с помощью формулы (9.45). В результате после тривиальных геометрических преобразований получаем, что *площадь орбиты в* $\mathbf{k}$*-пространстве квантована*:

$$\mathcal{A}_n = \frac{2\pi eH}{c\hbar}(n+\gamma). \qquad (9.70)$$

Из формул (9.61), (9.66) и (9.5) явствует, что этот результат уже был получен для свободных электронов.



Фиг. 169. Трубки, соответствующие уровням Ландау.

Для описания электронных уровней в магнитном поле требуется теперь выполнить следующее построение в $\mathbf{k}$-пространстве. Выберем величину n. На каждой плоскости, пересекающей поверхность Ферми и перпендикулярной магнитному полю, нарисуем энергетический контур площади $\mathcal{A}_n$. Соединим эти контуры в непрерывную трубку, ось которой параллельна $\mathbf{H}$, а площадь поперечного сечения постоянна (фиг. 169). Аналогично нарисуем трубки и для других величин n. Предположим, что все «разрешенные точки» обычной схемы квантования сконденсировались

на ближайшей трубке. При этом получается ряд состояний, вырожденных по энергии; теперь следует принять, что эти состояния вращаются вокруг каждой трубки с циклотронной частотой, соответствующей данной орбите.

§ 7. Эффект де Гааза — ван Альфена

Квантование энергии приводит к некоторым интересным и поразительным результатам. Энергия электронного газа как целого зависит от напряженности магнитного поля. Но магнитная восприимчивость, которая в основном диамагнитна (мы пренебрегаем здесь спиновыми эффектами) и не зависит от температуры, осциллирует при изменении магнитного поля. Это явление называется *эффектом де Гааза — ван Альфена*.

Чтобы рассмотреть этот эффект при произвольной форме поверхности Ферми, можно поступить следующим образом. Запишем свободную энергию системы; для случая частиц, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака, она равна

$$F = N\zeta - kT \sum_i \ln\left(1 + e^{(\zeta - \mathscr{E}_i)/kT}\right). \tag{9.71}$$

Здесь сумма берется по всем возможным состояниям с энергией $\mathscr{E}_i$, а химический потенциал ζ фиксирован путем задания числа заполненных состояний [как, например, в случае (4.9)].

Для нашей системы квантованных *уровней Ландау* энергия равна

$$\mathscr{E}_i = \mathscr{E}(n + \gamma,\ k_z), \tag{9.72}$$

где n — орбитальное квантовое число, как в (9.61), но, разумеется, каждый такой уровень p-кратно вырожден [см. (9.65)]. Возьмем кристалл в виде куба единичного объема. Согласно формулам (9.67) или (9.70), число состояний в $\mathbf{k}$-пространстве, приходящихся на участок трубки длины dk_z (как обычно, мы измеряем трубку в направлении вектора $\mathbf{H}$), будет равно

$$\frac{1}{4\pi^3} d^3k = \frac{eH}{2\pi^2\hbar c} dk_z. \tag{9.73}$$

Таким образом,

$$F = N\zeta - kT \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{eH}{2\pi^2\hbar c} \sum_{n=0}^{\infty} \ln\left(1 + \exp\left[\frac{\zeta - \mathscr{E}(n+\gamma,\ k_z)}{kT}\right]\right)\right\} dk_z. \tag{9.74}$$

Чтобы оценить этот зверский интеграл, воспользуемся чисто математическим кунштюком, известным под названием *формулы*

суммирования Пуассона. Рассмотрим произвольную функцию $f(x)$. В области $n < x < n+1$ можно написать

$$f(x) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i x s} g_s, \tag{9.75}$$

где

$$g_s = \int_n^{n+1} f(x)\, e^{2\pi i x s}\, dx. \tag{9.76}$$

Это есть просто ряд Фурье типа (1.7). Теперь можно написать

$$f\left(n+\frac{1}{2}\right) = \sum_{s=-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i s\,(n+1/2)} g_s = \sum_{s=-\infty}^{\infty} e^{-i\pi s} g_s =$$

$$= \sum_{s=-\infty}^{\infty} (-1)^s \int_n^{n+1} f(x)\, e^{2\pi i x s}\, dx. \tag{9.77}$$

Суммируя это выражение по всем интервалам изменения переменной x, мы получаем

$$\sum_{n=0}^{\infty} f\left(n+\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} f(x)\, dx + 2\sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \int_0^{\infty} f(x) \cos 2\pi x s\, dx. \tag{9.78}$$

Применим эту формулу к сумме по n в выражении (9.74):

$$F = N\zeta - kT \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{eH}{2\pi^2\hbar c} \int_0^{\infty} \ln\left(1+\exp\left[\frac{\zeta - \mathscr{E}(x+\gamma,\, k_z)}{kT}\right]\right) dx \right\} dk_z -$$

$$- 2kT \sum_{s=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{eH}{2\pi^2\hbar c} (-1)^s \times \right.$$

$$\left. \times \int_0^{\infty} \ln\left(1+\exp\left[\frac{\zeta - \mathscr{E}(x+\gamma,\, k_z)}{kT}\right]\right) \cos 2\pi x s\, dx \right\} dk_z. \tag{9.79}$$

Рассмотрим сначала интегралы вида

$$\int_0^{\infty} \ln\left(1+\exp\left[\frac{\zeta - \mathscr{E}(x+\gamma,\, k_z)}{kT}\right]\right) \cos 2\pi x s\, dx =$$

$$= \frac{1}{4\pi^2 s^2 kT} \left[f^0(\mathscr{E}) \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial x} \right]_{x=0} + \int_0^{\infty} \frac{\cos 2\pi x s}{4\pi^2 s^2 kT} \left[f^0(\mathscr{E}) \frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial x^2} + \frac{\partial f^0}{\partial x} \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial x} \right] dx. \tag{9.80}$$

Мы воспользовались здесь тем обстоятельством, что

$$kT\frac{\partial \ln\left(1+e^{(\zeta-\mathscr{E})/kT}\right)}{\partial \mathscr{E}}=f^0(\mathscr{E}), \tag{9.81}$$

где $f^0(\mathscr{E})$ — функция Ферми, определяемая соотношением (4.8), и дважды проинтегрировали по частям. Интересуясь лишь осциллирующей частью свободной энергии, мы не будем далее рассматривать первый член в (9.80). Используя соотношение (9.61), получаем

$$\mathscr{E}(x+\gamma, k_z)=(x+\gamma)\,\hbar\omega_H+f(k_z), \tag{9.82}$$

так что $\partial\mathscr{E}/\partial x=\hbar\omega_H$ и $\partial^2\mathscr{E}/\partial x^2=0$. Как и раньше, нижний предел интеграла можно положить равным $-\infty$, так как наиболее существенный вклад в интеграл дает область, лежащая вблизи уровня Ферми, где $\mathscr{E}=\zeta$. Таким образом, вклад в свободную энергию, даваемый этим слоем распределения Ферми, пропорционален интегралу

$$I_s(k_z)=\frac{\hbar\omega_H(\zeta, k_z)}{4\pi^2 s^2 kT}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\cos 2\pi x s\frac{\partial f^0}{\partial x}\,dx. \tag{9.83}$$

Хотя интеграл (9.83) формально имеет вид (4.13), его нельзя оценить с помощью формулы (4.13), так как подынтегральное выражение слишком быстро осциллирует внутри слоя вблизи поверхности Ферми. Но мы можем использовать тот факт, что производная $-\partial f^0/\partial x$ имеет максимум в точке X, где

$$\mathscr{E}(X, k_z)=\zeta, \tag{9.84}$$

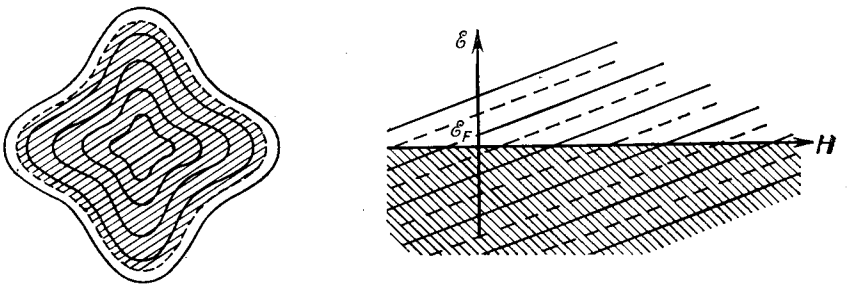
причем

$$X=\frac{c\hbar}{2\pi eH}\mathscr{A}(\zeta, k_z), \tag{9.85}$$

где $\mathscr{A}(\zeta, k_z)$ — площадь поперечного сечения поверхности Ферми слоем k_z. Разложим интеграл относительно этой точки, вспоминая, что $\partial f^0/\partial x$ — четная функция x:

$$\begin{aligned}
I_s(k_z)&\approx\frac{\hbar\omega_H}{4\pi^2 s^2 kT}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\cos 2\pi s\left(X+\frac{kT}{\hbar\omega_H}\eta\right)\frac{\partial f^0}{\partial\eta}\,d\eta=\\
&=\frac{\hbar\omega_H}{4\pi^2 s^2 kT}\cos 2\pi sX\int\limits_{-\infty}^{\infty}\cos\left(\frac{2\pi skT}{\hbar\omega_H}\eta\right)\frac{\partial f^0}{\partial\eta}\,d\eta=\\
&=-\frac{\hbar\omega_H}{4\pi^2 s^2 kT}\cos\left(\frac{sc\hbar\mathscr{A}(\zeta, k_z)}{eH}\right)\left\{\frac{2\pi^2 skT/\hbar\omega_H}{\operatorname{sh}(2\pi^2 skT/\hbar\omega_H)}\right\}=\\
&=-g(s, k_z)\cos\left(\frac{sc\hbar\mathscr{A}(\zeta, k_z)}{eH}\right).
\end{aligned} \tag{9.86}$$

В этот момент, по-видимому, следует остановиться и попытаться осмыслить происходящее. Мы рассматриваем определенный слой на поверхности Ферми. Уровень Ферми, определяемый объемом, охватываемым всей этой поверхностью, не обязательно совпа-

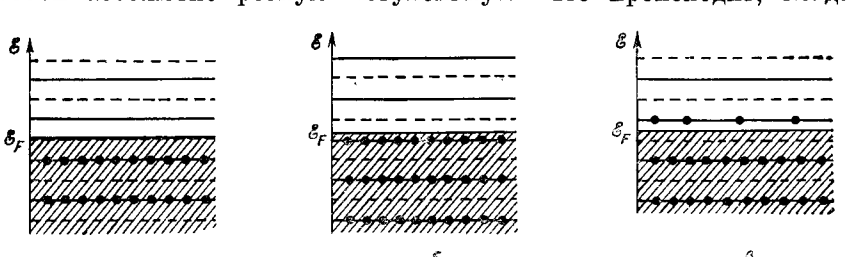


а *б*

Фиг. 170. *а* — поверхность Ферми не обязательно совпадает с уровнем Ландау; *б* — при изменении магнитного поля уровни Ландау проходят через уровень Ферми.

дает с одним из уровней Ландау. При изменении магнитного поля уровни Ландау проходят через уровень Ферми, как указано на фиг. 170.

Пусть $T = 0$, так что распределение Ферми представляет собой абсолютно резкую «ступеньку». Что происходит, когда



а *б* *в*

Фиг. 171. Заполнение уровней Ландау при изменении магнитного поля.

уровень Ландау проходит через ζ? Пусть, например, поле таково, что ζ лежит посередине между двумя уровнями Ландау (фиг. 171, *а*). Тогда число состояний, лежащих ниже уровня Ферми, будет точно таким же, как в отсутствие уровней Ландау, но полная энергия электронного газа будет меньше, чем в отсутствие магнитного поля. В расчете на электрон, расположенный на уровне Ферми, это уменьшение будет порядка $^1/_2\ \hbar\omega_H$. При возрастании магнитного поля H электроны будут подтягиваться к уровню Ферми (фиг. 171, *б*), так что их свободная энергия возрастет до

максимума. Но когда уровень Ландау проходит через уровень Ферми, он начинает освобождаться (фиг. 171, *в*), и средняя энергия электронов снова падает, достигая минимума, когда ζ лежит посередине между двумя уровнями Ландау. Таким образом, свободная энергия электронного газа регулярно осциллирует с периодом, определяемым интервалом между двумя последовательными совпадениями уровня Ландау с уровнем Ферми. В этом — смысл выражения (9.86); период определяется из условия

$$\frac{sc\hbar\mathcal{A}(\zeta, k_z)}{eH} = 2n\pi. \tag{9.87}$$

Большая часть вычислений от (9.74) до (9.81) представляла собой просто рассмотрение осцилляций с помощью рядов Фурье, поскольку изменение энергии при прохождении каждого уровня через поверхность Ферми не описывается простой синусоидальной функцией. Это и объясняет появление индекса s, приводящего к высшим гармоникам.

Мы учли также тот факт, что поверхность Ферми не является абсолютно резкой при $T \neq 0$; действительно, осцилляции сглаживаются, если

$$kT \gg \hbar\omega_H. \tag{9.88}$$

Другими словами, магнитное поле должно быть достаточно сильным, чтобы расстояние между орбитами было порядка толщины теплового слоя вблизи поверхности Ферми.

Расчет, однако, еще не кончен. Полученное выражение относится к поперечному сечению при данном значении k_z; теперь надо просуммировать по всем слоям. Мы имеем

$$F = 2kT \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \int_{-\infty}^{\infty} \frac{eH}{2\pi^2\hbar c} g(s, k_z) \cos\left(\frac{sc\hbar\mathcal{A}(\zeta, k_z)}{eH}\right) dk_z. \tag{9.89}$$

Это интеграл типа Френеля; хорошо известно, что главный вклад происходит от областей, в которых фаза стационарна. Пусть

$$\frac{\partial\mathcal{A}(\zeta, k_z)}{\partial k_z} = 0 \tag{9.90}$$

при $k_z = k_0$. Проведем разложение в окрестности этой точки, полагая $k_z = k_0 + k'$:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 \pm \frac{1}{2} k'^2 \mathcal{A}_0'' \ldots \tag{9.91}$$

Можно пренебречь изменением $g(s, k_z)$; кроме того, мы неявно предполагаем, что каждая часть поверхности Ферми имеет центр

симметрии]. Таким образом, пользуясь стандартными свойствами интеграла Френеля, мы получаем

$$F = 2kT \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \frac{eH}{2\pi^2\hbar c} g(s, k_0) \times$$

$$\times \int_{-\infty}^{\infty} \cos\left\{\frac{sc\hbar}{eH}\left(\mathcal{A}_0 \pm \frac{1}{2}k'^2\mathcal{A}_0'' \ldots\right)\right\} dk' \approx$$

$$\approx 2kT \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \left(\frac{eH}{2\pi^2\hbar c}\right) g(s, k_0) \times$$

$$\times \left(\frac{2eH}{sc\hbar\,|\mathcal{A}_0''|}\right)^{1/2} \cos\left(\frac{sc\hbar\mathcal{A}_0}{eH} \pm \frac{\pi}{4}\right) =$$

$$= 2kT \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \left(\frac{eH}{2\pi sc\hbar}\right)^{3/2} \frac{1}{\operatorname{sh}(2\pi^2 skT/\hbar\omega_H)} \times$$

$$\times |\mathcal{A}_0''|^{-1/2} \cos\left(\frac{sc\hbar}{eH}\mathcal{A}_0 \pm \frac{\pi}{4}\right). \quad (9.92)$$

Двукратно дифференцируя это выражение по H, можем найти вклад в магнитную восприимчивость металла.

Формула (9.92) кажется очень сложной, но интерпретация ее достаточно проста. Вместо того чтобы рассматривать отдельное сечение, будем рассматривать всю длину магнитных трубок, расширяющихся при возрастании магнитного поля. Как мы видели выше, энергия изменяется, когда каждая такая трубка проходит через уровень Ферми. Но при расширении данной трубки линия пересечения ее с поверхностью Ферми просто перемещается вверх или вниз по поверхности (см. фиг. 169), так что энергия при этом меняется мало, за исключением тех случаев, когда трубка совсем выходит из поверхности Ферми. Это происходит, когда площадь поперечного сечения максимальна или минимальна. Этим объясняется появление параметра $\mathcal{A}_0$ в периодическом множителе. Для первой гармоники мы имеем

$$\frac{c\hbar}{eH}\mathcal{A}_0 = 2\pi(n+\gamma), \quad (9.93)$$

где γ — фазовая поправка. Таким образом, *период осцилляций магнитного момента, рассматриваемого как функция $1/H$, непосредственно дает площадь максимального или минимального поперечного сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной магнитному полю.*

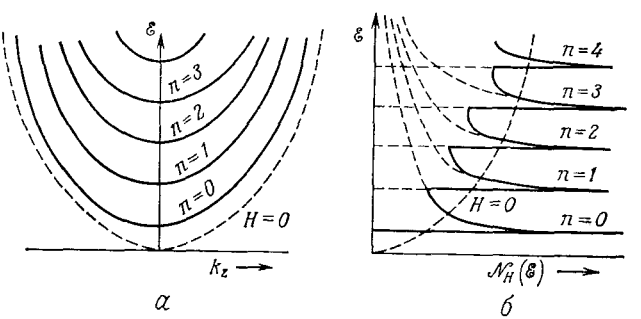
В действительности, если на сложной поверхности Ферми имеются различные минимумы и максимумы поперечного сечения, каждый из них будет давать свой осциллирующий член, и резуль-

тирующий магнитный момент может вести себя очень сложным образом при изменении поля. Амплитуда каждой осцилляции будет зависеть от $\mathcal{A}_0$ — локальной кривизны поверхности Ферми вблизи экстремального сечения. Она будет также меняться с температурой приблизительно как $\exp(-kT/\hbar\omega_H)$, так что можно оценить циклотронную частоту на стационарной орбите. Однако в присутствии примесного рассеяния амплитуда уменьшается еще примерно в $\exp(-1/\omega_H\tau)$ раз, т. е. система ведет себя так, как будто бы ее нельзя охладить ниже некоторой температуры $T_0 = \hbar/k\tau$.

Изложенный только что расчет относился к свободной энергии и к магнитному моменту электронного газа. Другие наблюдаемые свойства системы, например электро- и теплопроводность, также обнаруживают осцилляции в сильных магнитных полях. Формальное рассмотрение этого эффекта значительно более сложно; по существу же все дело здесь в изменении эффективной плотности состояний на уровне Ферми при изменении поля. Осцилляции электропроводности называются *эффектом Шубникова — де Гааза*.

§ 8. Магнетооптическое поглощение

В полупроводнике уровни Ландау можно обнаружить непосредственно оптическими методами. Рассмотрим, например, простую параболическую зону проводимости, отвечающую электронам с эффективной массой m^*. В схеме магнитного квантования



Фиг. 172. *а* — схема магнитного квантования для параболической зоны; *б* — плотность состояний.

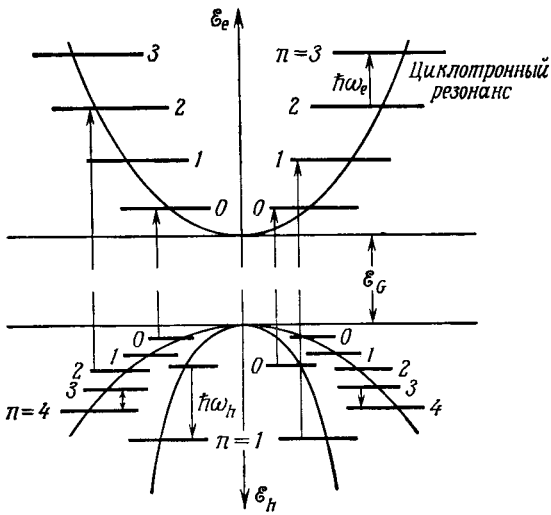
(9.61) уровни энергии представляют собой ряд парабол относительно переменной k_z, отстоящих друг от друга на величину магнитного кванта $\hbar\omega_H$ (фиг. 172).

Число состояний, которое следует приписать каждому отрезку параболы, дается выражением (9.67). Для каждого значения

магнитного квантового числа n мы имеем простую одномерную задачу о плотности состояний. Суммируя вклады от всех парабол, проходящих в области энергий, меньших $\mathscr{E}$, получаем выражение для полной плотности состояний:

$$\mathscr{N}_H(\mathscr{E}) = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2}\hbar\omega_H \sum_n \left\{\mathscr{E} - \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_H\right\}^{-1/2}. \quad (9.94)$$

При $\omega_H \to 0$ эта формула, естественно, приводит к стандартной плотности состояний для параболической зоны (4.33). Магнитное поле, однако, создает сильные сингулярности Ван Хова (§ 5 гл. 2)



Фиг. 173. Магнетооптические переходы в полупроводнике с двумя дырочными зонами.

типа $\mathscr{E}^{-1/2}$ для каждого уровня Ландау в соответствии с общим рассмотрением эффекта де Гааза — ван Альфена, проведенным в § 7 настоящей главы.

Переходы между уровнями Ландау подчиняются правилам отбора $\Delta n = \pm 1$; это всего лишь иной способ описания диамагнитного резонанса (см. § 2 настоящей главы). Но магнитная структура плотности состояний достаточно отчетлива, и ее можно наблюдать в инфракрасных спектрах, связанных с переходами из других зон (ср. § 5 гл. 8). Это основной *магнетооптический эффект*.

Фактически для интерпретации опытных данных нужно учесть квантование состояний валентной зоны [с другими значениями ω_H и m^* (фиг. 173)]. Для типичного сильного перехода, который происходил бы в отсутствие магнитного поля, матричный элемент

(8.40) можно считать не зависящим от H и наложить магнитное правило отбора $\Delta n = 0$. Тогда комбинированная плотность состояний (8.73) принимает тот же вид, как и (9.94), так что при совпадении ω с межзонной резонансной частотой

$$\hbar\omega_n = \mathscr{E}_G + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\,(\omega_e + \omega_h) \tag{9.95}$$

появляются сингулярности вида $(\omega - \omega_n)^{-1/2}$. Практически, однако, они уширяются вследствие столкновений.

Таким образом, рассматриваемое явление позволяет очень точно находить циклотронные частоты электронов и дырок ω_e и ω_h в области энергий, лежащих по обе стороны от запрещенной зоны. В общем анизотропном случае с учетом вырождения валентной зоны и непараболической зависимости энергии от $|\mathbf{k}|$ магнетооптический спектр может быть очень сложным, однако он дает неоценимую информацию об электронной зонной структуре кристалла.

§ 9. Магнитный пробой

Повсюду в настоящей главе мы имели дело с электронами в сильных магнитных полях. В частности, мы исследовали явления, возникающие в том случае, когда электрон успевает совершить много оборотов по циклотронной орбите, прежде чем он рассеется. Мы видели, что этому случаю соответствует новая схема квантования, в которой уровни Ландау «поглощают» отдельные разрешенные состояния блоховской схемы. Разумеется, если есть рассеяние, уровни Ландау будут уширяться, но до тех пор, пока $\omega_H\tau \gg 1$, этим эффектом можно пренебречь.

Однако предложенная схема квантования, согласно которой для каждой орбиты выполнено соотношение (9.70), еще не есть предельная схема, справедливая в случае громадных магнитных полей. Квазиклассическая теория § 6 настоящей главы опирается на принцип эквивалентного гамильтониана, изложенный в § 4 гл. 6; *она справедлива лишь в пренебрежении междузонными переходами*. Если магнитное поле очень велико, то такие переходы должны происходить, например, туннельным путем, как в эффекте Зинера (§ 8 гл. 6), и *схема Онзагера* (9.70) нарушается.

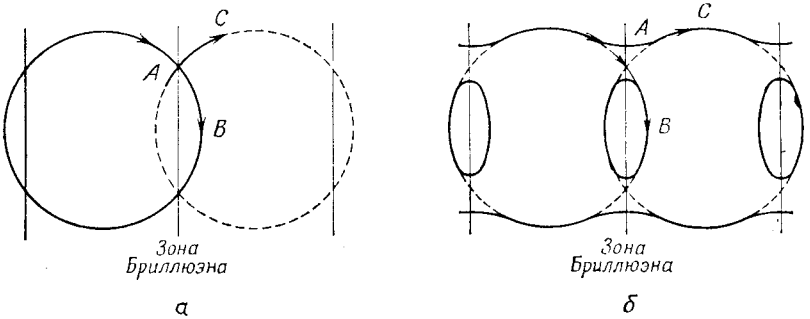
Чтобы понять сущность этого эффекта, проще всего начать со случая очень сильных магнитных полей, когда волновые функции электронов в основном совпадают с волновыми функциями свободных частиц в магнитном поле, а потенциал кристаллической решетки можно рассматривать как возмущение. Ограничимся рассмотрением двумерного пространства в плоскости, перпендикулярной магнитному полю. Тогда орбита будет представлять собой окружность в плоскости (k_x, k_y).

Введем теперь возмущение вида

$$\mathscr{V}(x) = \sum_g \mathscr{V}_g e^{igx}. \tag{9.96}$$

Это есть серия плоскостей, отстоящих друг от друга на $2\pi/g$. Когда орбита проходит через границу зоны, т. е. когда компонента волнового вектора в направлении x, k_x, равна $\pm{}^1/_2 g$, имеется возможность брэгговского отражения. Вместо того чтобы непрерывно продолжаться вдоль AB, орбита может изменить направление на AC и т. д.

Если увеличивать величину возмущения, то траектории в точке A расщепятся по энергии, и путь AC станет предпочтительным.



Фиг. 174. *а* — орбита свободного электрона в магнитном поле; *б* — в периодическом поле решетки вид орбиты вблизи границы зоны меняется, но в сильном магнитном поле орбита опять может стать такой же, как для свободного электрона.

Электрон в этом случае движется по обычной (открытой) орбите в стандартной схеме повторяющихся зон. Часть B окружности на фиг. 174, *а* образует отдельную область поверхности Ферми, проходимую полностью независимо.

При увеличении магнитного поля мы вернемся к схеме с круговыми орбитами. Вместо того чтобы всегда следовать вдоль AC, электрон может *пробиться* через энергетическую щель, т. е. «протуннелировать» через область, разделяющую орбиты в обратном пространстве, и оказаться на участке орбиты B.

Для оценки вероятности перехода мы можем использовать формулу (6.65) для зинеровского пробоя. Электрическое поле E может вызвать туннельный переход через энергетическую щель величины $\mathscr{E}_{\text{gap}}$, если

$$\frac{eEa\mathscr{E}^0}{(\mathscr{E}_{\text{gap}})^2} > 1, \tag{9.97}$$

где $\mathscr{E}^0$ — кинетическая энергия электрона возле щели порядка энергии Ферми $\mathscr{E}_F$, а a — соответствующий период решетки.

Далее, электрон, приближающийся к точке A в схеме повторяющихся зон, имеет скорость

$$v \sim \frac{\hbar k_F}{m}, \tag{9.98}$$

где k_F — радиус Ферми. Это выражение не совсем точно на границе зоны, поскольку энергетические поверхности искажаются из-за наличия энергетической щели, но мы предполагаем, что это искажение мало.

Движение электрона с такой скоростью поперек магнитного поля приводит к появлению силы Лоренца. Последняя по величине равна силе, которую вызывало бы электрическое поле напряженности

$$E \sim \frac{vH}{c}, \tag{9.99}$$

направленное перпендикулярно скорости $\mathbf{v}$. Это поле может вызвать туннельный переход, если выполнено условие (9.97), т. е. если параметр

$$\frac{evH}{c}\frac{a\mathscr{E}^0}{(\mathscr{E}_{\text{gap}})^2} \approx \frac{e\hbar}{mc} H \frac{k_F a \mathscr{E}_F}{(\mathscr{E}_{\text{gap}})^2} \tag{9.100}$$

превышает единицу. Согласно (3.3), произведение $k_F a$ порядка единицы. Окончательно с учетом (9.4) условие *магнитного пробоя* принимает вид

$$\frac{\hbar\omega_H \mathscr{E}_F}{(\mathscr{E}_{\text{gap}})^2} > 1. \tag{9.101}$$

Это условие значительно менее жесткое, чем, скажем, требование того, чтобы расстояние между уровнями Ландау превышало величину энергетической щели. Для некоторых металлов оно выполняется в полях порядка 100 *кэрстед* и может вызвать в эффекте де Гааза — ван Альфена и в других эффектах появление новых орбит с множеством различных площадей.

ГЛАВА 10

МАГНЕТИЗМ

Все начиналось с порядка, им кончится и с него же начнется вновь, согласно законодателю порядка и мистической математике небесного города.

Томас Браун

§ 1. Орбитальная магнитная восприимчивость

В этой главе мы будем интересоваться магнитной восприимчивостью твердых тел, не останавливаясь на влиянии магнитного поля на другие их свойства, например на электропроводность. Последняя тема слишком обширна, чтобы мы могли осветить ее детально. Мы оставим в стороне бóльшую часть явлений *магнитного резонанса*. Мы опустим также теорию таких технически важных макроскопических характеристик магнитных материалов, как *гистерезис*, *коэрцитивная сила*, *остаточный магнетизм* и т. д. Последние существенно определяются возникновением в образце областей спонтанной намагниченности — *доменов*, магнитные моменты которых ориентированы в разных направлениях. Мы не будем даже рассматривать красивую теорию *стенок Блоха*, которые разделяют домены с различной намагниченностью и которые можно заставить двигаться с помощью внешнего поля.

Рассмотрим сначала *немагнитные твердые тела*, в которых нет оснований предполагать, что атомы или ионы обладают локализованными магнитными моментами. Не будем также учитывать спины электронов или предположим, что все спины жестко спарены. При этом все же имеется вклад в магнитную восприимчивость, связанный с орбитальным движением электронов.

В простейшем случае имеется один атом, или ион, содержащий только замкнутые электронные оболочки, причем энергия возбуждения его в более высокое состояние велика. Хорошо известно, что это приводит к *диамагнетизму*; восприимчивость отрицательна и приближенно равна

$$\chi = -\frac{Ze^2N}{6mc^2}\overline{r^2}, \tag{10.1}$$

где Z — полное число электронов в атоме, N — число атомов в единице объема, а $\overline{r^2}$ — средний квадрат радиуса облака электронного заряда вблизи каждого атома. Формулу такого рода

следует использовать для инертных газов в твердом состоянии или для вычисления вклада ионов в ионном кристалле.

Записанный выше результат вытекает по существу из выражения для энергии возмущения первого порядка в основном состоянии $|0\rangle$ каждого атома:

$$\langle 0 | \frac{e^2}{2mc^2} A^2 | 0 \rangle, \tag{10.2}$$

где $\mathbf{A}$ — вектор-потенциал магнитного поля. Это получается автоматически, если использовать стандартное выражение для гамильтониана в магнитном поле, записывая кинетическую энергию в виде

$$T = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 \tag{10.3}$$

[ср. уравнение (9.51)].

Если, однако, имеются возбужденные состояния атома, скажем $|n\rangle$, орбитальный момент которых отличен от нуля, то они могут примешаться к основному состоянию из-за наличия в формуле (10.3) члена, линейного по $\mathbf{A}$. Соответствующий оператор имеет вид

$$\frac{e}{2mc}\mathbf{H}\cdot\mathbf{L} = \mathbf{H}\cdot\boldsymbol{\mu}_L, \tag{10.4}$$

где $\mathbf{L}$ — оператор орбитального момента количества движения электронов, а $\boldsymbol{\mu}_L$ — обычный оператор магнитного момента, который пропорционален $\mathbf{L}$. Во втором порядке теории возмущений этот член дает вклад в энергию

$$\delta\mathscr{E} = \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathbf{H}\cdot\boldsymbol{\mu}_L | n\rangle|^2}{\mathscr{E}_n - \mathscr{E}_0}, \tag{10.5}$$

который положителен и квадратичен по H. Отсюда возникает постоянный *парамагнетизм Ван Флека*; эта формула применима к атому, иону или к молекуле.

Применение соотношений (10.2) и (10.5) к реальным твердым телам практически оказывается очень сложным, поэтому мы обращаем внимание лишь на принципиальную сторону этих соотношений. Заметим, однако, что вклад (10.5) должен возрастать в случае, когда энергия возбуждения становится малой, как, например, в случае, когда над заполненной энергетической зоной имеется небольшая щель. Что же происходит, когда эта щель стремится к нулю, т. е. когда мы переходим к свободным носителям?

Теория опять становится очень сложной, но для свободных электронов существует точное решение. В § 6 гл. 9 мы получили уровни энергии свободных электронов в магнитном поле; нетрудно подсчитать и среднее изменение энергии всего электронного газа, надо лишь повторить вычисления § 7 гл. 9, которые привели

к эффекту де Гааза — ван Альфена, только теперь вместо исследования осциллирующих членов мы сосредоточим внимание на членах, представляющих собой монотонные функции H. В формуле (9.80), например, мы опустили слагаемое

$$\frac{1}{4\pi^2 s^2 kT}\left[f^0(\mathscr{E})\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial x}\right]_{x=0} = \frac{1}{4\pi^2 s^2 kT}\,\frac{e\hbar H}{mc}\,[f^0(\mathscr{E})]_{x=0} \qquad (10.6)$$

[последнее равенство получено с учетом (9.82) и (9.58)].

Соответствующий член в формуле (9.79) содержал сумму по всем значениям s и интеграл по всем слоям k_z сферы Ферми. Полный вклад его в свободную энергию равен

$$\Delta F_L = -2kT\sum_{s=1}^{\infty}(-1)^s\int_{-\infty}^{\infty}\frac{eH}{2\pi^2\hbar c}\,\frac{1}{4\pi^2 s^2 kT}\,\frac{e\hbar H}{mc}\,[f^0(\mathscr{E})]_{x=0}\,dk_z =$$

$$= -\frac{1}{4\pi^4}\left(\frac{eH}{c}\right)^2\frac{1}{m}\int_{-\infty}^{\infty}[f^0(\mathscr{E})]_{x=0}\,dk_z\sum_{s=1}^{\infty}\frac{(-1)^s}{s^2} \qquad (10.7)$$

[мы опустили первые два слагаемых в (9.79), ибо они не зависят от H]. Интеграл по k_z есть, по существу, мера длины заполненной области $\mathbf{k}$-пространства вдоль оси сферы Ферми, а сумма по s дает — $\pi^2/12$. Вычисляя отсюда восприимчивость, мы получаем *диамагнетизм Ландау*

$$\chi_L = -\frac{e^2 k_F}{12\pi^2 mc^2}. \qquad (10.8)$$

Полученная восприимчивость отрицательна, поскольку образование уровней Ландау связано с увеличением полной энергии системы. Это видно из фиг. 171. Только тогда, когда уровень Ферми лежит точно посередине между двумя уровнями Ландау, электроны могут «конденсироваться» на соответствующей трубке без изменения средней энергии. Когда уровень Ландау приближается к поверхности Ферми, вместе с ним поднимаются и электроны, поэтому величина ΔF_L положительна. Восприимчивость не зависит от температуры, ибо она представляет собой средний эффект, и здесь не требуется, чтобы расстояние между уровнями $\hbar\omega_H$ было больше kT.

Нетрудно вычислить величину (10.7) и для более общего случая произвольной поверхности Ферми, рассуждая в основном так же, как в § 7 гл. 9. Но результат, полученный таким путем, неверен. Для рассмотрения диамагнетизма Ландау в случае электронов в периодической решетке требуются более сложные вычисления, на которых мы здесь не будем останавливаться. Кроме членов, дающих парамагнетизм Ван Флека и диамагнетизм Ландау, имеются также перекрестные члены.

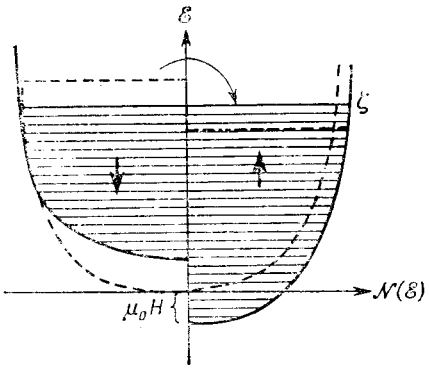
§ 2. Спиновый парамагнетизм

Магнитное поле снимает вырождение между электронами с противоположными спинами, находящимися в одном и том же орбитальном состоянии. В металле это вызывает перераспределение электронов между состояниями с различными ориентациями спина, в результате чего возникает магнитный момент. Расчет этого эффекта элементарен. Будем различать электроны со спином «+» и «—» (по отношению к направлению магнитного поля $\mathbf{H}$). Энергии их равны

$$\begin{aligned} \mathscr{E}_{\mathbf{k}+} &= \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mu_0 H, \\ \mathscr{E}_{\mathbf{k}-} &= \mathscr{E}(\mathbf{k}) + \mu_0 H, \end{aligned} \tag{10.9}$$

где $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ — энергия в отсутствие магнитного поля, а μ_0 — магнитный момент электрона.

Числа электронов в каждом состоянии будут даваться двумя различными функциями Ферми — Дирака [вида (4.8)] с одним и *тем же* химическим потенциалом ζ. Как видно из фиг. 175, состояния со спином «+» содержат теперь больше электронов, чем раньше, а именно:



Фиг. 175. Распределения Ферми для спинов, направленных «вверх» и «вниз» в магнитном поле.

$$n_+ = \int_0^\infty \frac{1}{2}\,\mathscr{N}(\mathscr{E})\, f^0(\mathscr{E}_{\mathbf{k}+})\, d\mathscr{E}, \tag{10.10}$$

поскольку плотность состояний при первоначальной энергии $\mathscr{E}$ поровну разделена между электронами со спинами «+» и «—».

Аналогично записывается формула для концентрации электронов с отрицательным спином. Разность концентраций электронов со спинами «+» и «—» определяет магнитный момент

$$M = \mu_0 (n_+ - n_-) = \mu_0 \int_0^\infty \frac{1}{2} \{f^0(\mathscr{E} - \mu_0 H) - f^0(\mathscr{E} + \mu_0 H)\}\, \mathscr{N}(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} \approx$$

$$\approx \mu_0^2 H \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \mathscr{E}}\right) \mathscr{N}(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \mu_0^2 H \mathscr{N}(\mathscr{E}_F). \tag{10.11}$$

Здесь принята во внимание формула (4.18).

Этот положительный магнитный момент приводит к *парамагнетизму Паули*. Он не зависит от температуры и непосредственно определяет плотность состояний при энергии Ферми. В принципе, следовательно, он должен быть прямо связан с электронной теплоемкостью (§ 7 гл. 4), однако при введении поправок на межэлектронное взаимодействие (§ 8 гл. 5) точное совпадение уже не имеет места. Практически трудность сопоставлений такого рода состоит в том, что диамагнитная поправка (10.8) не мала и не известна с достаточной точностью. Однако в некоторых случаях можно измерить спиновую восприимчивость непосредственно с помощью электронного спинового резонанса электронов проводимости.

Для газа свободных электронов легко показать, что

$$\chi_P = \mu_0^2 \mathscr{N}(\mathscr{E}_F) = \frac{e^2 k_F}{4\pi^2 mc^2}, \tag{10.12}$$

т. е. величина спиновой парамагнитной восприимчивости газа свободных электронов ровно в три раза больше величины диамагнитной восприимчивости (10.8). Однако решетка влияет на эти два типа магнитной восприимчивости совершенно по-разному. Пусть, например, поверхность Ферми сферическая, но «эффективная масса» равна m^*. Легко показать, что восприимчивость χ_P, зависящая от плотности состояний, прямо пропорциональна m^*, тогда как восприимчивость χ_L *обратно* пропорциональна m^*, поскольку она определяется орбитальным движением электронов и не зависит от магнетона Бора.

Другое явление, связанное со спиновой восприимчивостью, — это *сдвиг Найта*. В магнитном поле $\mathbf{H}$ спины электронов поляризуются, и возникающий средний магнитный момент, приходящийся на один электрон, равен

$$\langle \mu_e \rangle = \frac{1}{n} \chi_P \mathbf{H}. \tag{10.13}$$

Электрон, находящийся в точке $\mathbf{r}$, будет взаимодействовать с магнитным моментом μ_I ядра, находящегося в точке $\mathbf{R}$, с помощью «контактного взаимодействия»

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \frac{8}{3} \pi (\mu_I \cdot \mu_e) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \tag{10.14}$$

хорошо известного в теории ядерного резонанса. Подставляя (10.13) в (10.14), находим среднюю энергию взаимодействия

$$\langle \mathscr{H}_{\text{int}} \rangle = \frac{8}{3} \pi \frac{\chi_P}{n} H |\psi(0)|^2 \mu_I = \Delta\mu_I \cdot \mathbf{H}, \tag{10.15}$$

где $|\psi(0)|^2$ — квадрат амплитуды волновой функции в точке расположения ядра. Эту энергию можно интерпретировать как изменение $\Delta\mu_I$ величины кажущегося магнитного момента ядра, вызывающее сдвиг резонансной частоты в магнитном поле.

Очевидно, сдвиг Найта должен быть пропорционален χ_P. Однако в формулу (10.15) входит множитель $|\psi(0)|^2$, который нельзя определить из какого-либо независимого опыта. В принципе этот множитель относится только к состояниям на поверхности Ферми, так что говорят, что он «служит мерой того, в какой степени волновые функции состояний с энергией Ферми имеют характер s-функций». Сдвиг Найта — это величина, которую удобно определять, но интерпретировать полученные результаты не очень легко.

§ 3. Закон Кюри — Вейсса и ферромагнетизм

Предположим теперь, что каждый атом ведет себя подобно маленькому магнитику с магнитным моментом $\boldsymbol{\mu}$. Подобный магнитный момент может быть связан с незаполненной d- или f-оболочкой иона переходного металла или редкоземельного элемента. В магнитном поле $\mathbf{H}$ каждый магнитик будет обладать энергией $-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}$. Предположим, что все атомы независимы; будучи локализованными, они удовлетворяют статистике Больцмана. Доля атомов, магнитный момент которых равен $\boldsymbol{\mu}$, пропорциональна

$$n(\boldsymbol{\mu}) = e^{\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}/kT}. \tag{10.16}$$

Если принять, что каждый магнитик может свободно вращаться, то средний магнитный момент равен

$$\langle\boldsymbol{\mu}\rangle = \frac{\int \boldsymbol{\mu} e^{\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}/kT}\, d\Omega}{\int e^{\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}/kT}\, d\Omega}, \tag{10.17}$$

где $d\Omega$ — элемент телесного угла. Совокупность N таких атомов в единице объема обусловливает восприимчивость

$$\chi = N\frac{\partial\langle\mu\rangle}{\partial\mathbf{H}} = \frac{\int \frac{N}{kT}\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\mu} e^{\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}/kT}\, d\Omega}{\int e^{\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}/kT}\, d\Omega} \approx \frac{N}{kT}\langle\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\mu}\rangle = \frac{1}{3}\frac{N\langle\mu^2\rangle}{kT}. \tag{10.18}$$

Это выражение получено для случая, когда напряженность магнитного поля столь мала, что экспонентой можно пренебречь; кроме того, мы выразили среднее значение аффинора $\boldsymbol{\mu}\boldsymbol{\mu}$ через среднее значение μ^2 — квадрата длины вектора $\boldsymbol{\mu}$.

В настоящее время более естественно связать каждый магнитик со спиновым магнитным моментом $\mathbf{S}$, проекция которого на направление магнитного поля квантована:

$$\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H} = \beta H S_z. \tag{10.19}$$

Здесь S_z пробегает значения от S до $-S$ целочисленными скачками, а β— удвоенный магнетон Бора. Пусть, например, $S = {}^1/_2$. В формуле (10.17) вместо интегралов будут стоять суммы:

$$\langle \mu \rangle = \beta S \left[\frac{e^{\beta SH/kT} - e^{-\beta SH/kT}}{e^{\beta SH/kT} + e^{-\beta SH/kT}} \right] = \beta S \operatorname{th} \frac{\beta SH}{kT}. \tag{10.20}$$

В пределе при малых значениях H этот результат совпадает с формулой (10.18), если принять во внимание тот факт, что в соответствии с правилом квантования величины магнитного момента

$$\langle \mu^2 \rangle = S(S+1)\beta^2. \tag{10.21}$$

Формула (10.18) выражает хорошо известный *закон Кюри* для парамагнитной восприимчивости. Этот закон приближенно выполняется для некоторых типов твердых тел, в особенности для тех, в которых магнитные атомы или ионы расположены достаточно далеко друг от друга, так что выполняется предположение об их независимости.

Во многих веществах, однако, соседние спины взаимодействуют друг с другом. Это можно приближенно учесть, вводя *после Вейсса*

$$\mathbf{H}_I = \lambda N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle. \tag{10.22}$$

Предполагается, что это поле связано со средней намагниченностью среды, окружающей каждый отдельный атом; силу взаимодействия, определяемую параметром λ, мы оставляем произвольной.

Полное поле, действующее на атом, равно теперь $\mathbf{H} + \mathbf{H}_I$. Подставляя его в выражение (10.20), приближенно получаем

$$N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \frac{1}{3} \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{kT} (\mathbf{H} + \lambda N \langle \boldsymbol{\mu} \rangle), \tag{10.23}$$

откуда

$$\chi \equiv N \left\langle \frac{\partial \boldsymbol{\mu}}{\partial \mathbf{H}} \right\rangle = \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{3k(T-\theta)}, \tag{10.24}$$

где

$$\theta = \frac{\lambda N \langle \mu^2 \rangle}{3k}. \tag{10.25}$$

Полученное соотношение известно как *закон Кюри — Вейсса*; оно описывает поведение магнитной восприимчивости многих твердых тел.

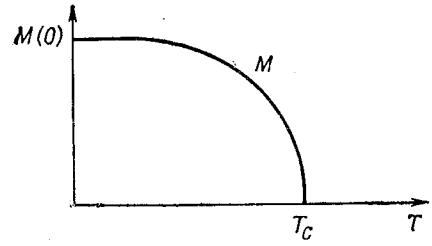
Очевидно, параметр θ имеет размерность температуры. Что произойдет, если в формуле (10.24) положить $T < \theta$? Казалось бы, при этом магнитная восприимчивость становится бесконечной, а затем отрицательной. Чтобы исследовать, что фактически происходит в этом случае, мы должны вернуться к соотношению (10.20)

и решить уравнение

$$N\langle\mu\rangle = N\beta S \operatorname{th}\left\{\frac{\beta S}{kT}(\lambda N\langle\mu\rangle + H)\right\}. \qquad (10.26)$$

При $H = 0$ это уравнение имеет обычное решение $\langle\mu\rangle = 0$, но при $T < \theta$ видно, что появляется и другой корень $\mu \neq 0$. Положение этого корня легко определить графически (фиг. 176); при $T = 0$ он, очевидно, стремится к

$$M(0) = N\beta S. \qquad (10.27)$$



Фиг. 176. Самопроизвольная намагниченность в ферромагнетике.

Система ведет себя так, как будто бы все магнитные моменты ориентированы параллельно; мы говорим, что такое твердое тело представляет собой *ферромагнетик* и обнаруживает большую величину самопроизвольной намагниченности даже в отсутствие магнитного поля. При нагревании самопроизвольная намагниченность уменьшается и затем исчезает при строго определенной температуре, называемой *температурой Кюри*:

$$T_C = \theta. \qquad (10.28)$$

§ 4. Обменное взаимодействие

Молекулярное поле Вейсса, определяемое с помощью температуры Кюри (10.25), очень велико — оно намного больше обычного внутреннего поля в системе магнитных диполей. Коэффициент λ во многих ферромагнитных веществах не равен $^4/_3\pi$, чего можно было бы ожидать для поля Лоренца (8.52), а составляет величину порядка 1000.

Принято связывать эту величину поля с *обменным взаимодействием* электронов, расположенных на соседних атомах. В рамках модели Гейзенберга — Дирака со строгой локализацией, когда атом в l-м узле решетки можно характеризовать оператором полного спина $\mathbf{S}_l$, гамильтониан системы записывается в виде

$$\mathscr{H} = -\sum_{ll'} J_{ll'}\mathbf{S}_l\cdot\mathbf{S}_{l'} - \beta\mathbf{H}\cdot\sum_l \mathbf{S}_l. \qquad (10.29)$$

Обменный интеграл $J_{ll'}$ зависит от относительного положения узлов решетки l и l', он имеет большую величину лишь тогда, когда разность $l - l'$ равна одной-двум постоянным решетки.

Гамильтониан системы можно переписать в виде

$$\mathscr{H} = -\sum_l \left\{\sum_{l'} J_{ll'}\mathbf{S}_{l'} + \beta\mathbf{H}\right\}\cdot\mathbf{S}_l. \qquad (10.30)$$

При очень низких температурах, когда все спины расположены упорядоченно, так что для всех l'

$$\langle \beta S_{l'} \rangle \approx \langle \mu \rangle, \tag{10.31}$$

первый член в гамильтониане (10.30) можно отождествить с молекулярным полем

$$\beta H_I = \sum_{l'} J_{ll'} S_{l'} = \frac{1}{\beta} \Big(\sum_{l'} J_{ll'} \Big) \langle \mu \rangle, \tag{10.32}$$

т. е.

$$\lambda = \frac{1}{N\beta^2} \Big(\sum_{l'} J_{ll'} \Big), \tag{10.33}$$

откуда для температуры Кюри (10.25) находим

$$k\theta = \frac{1}{3} S(S+1) \sum_{l'} J_{ll'}. \tag{10.34}$$

Эта формула выражает величину обменного взаимодействия через температуру перехода в ферромагнитное состояние.

Свойства *спинового гамильтониана* (10.29) будут главным предметом нашего рассмотрения в остальной части этой главы. Однако оправдан ли такой выбор гамильтониана, являющийся основным предположением теории? На этот вопрос было дано много различных ответов, и именно здесь кроется неясность природы ферромагнетизма как физического явления.

С помощью теории групп легко показать, что скалярное произведение спиновых операторов соответствует простейшей форме взаимодействия, хотя наряду с ним могут иметься и другие, более сложные взаимодействия, такие, как, например, дипольдипольное взаимодействие

$$\mathscr{H}_{\text{dip-dip}} = \beta^2 \left\{ \frac{\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2}{R^3} - \frac{3(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{R})}{R^5} \right\}, \tag{10.35}$$

где вектор $\mathbf{R}$ — расстояние между двумя спинами.

Хорошо известно также, что спины электронов, расположенных на том же атоме или на соседних атомах, стремятся спариться из-за обменного эффекта, являющегося следствием принципа Паули. Если, например, ϕ_a и ϕ_b суть две волновые функции, которым мы «приписываем два электрона», то можно построить состояния двух типов в зависимости от того, параллельны или антипараллельны спины электронов. Эти состояния представляют собой симметричную и антисимметричную комбинации

$$\begin{aligned} \Phi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= 2^{-1/2} \{ \phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) + \phi_a(\mathbf{r}_2) \phi_b(\mathbf{r}_1) \}, \\ \Phi_A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= 2^{-1/2} \{ \phi_a(\mathbf{r}_1) \phi_b(\mathbf{r}_2) - \phi_a(\mathbf{r}_2) \phi_b(\mathbf{r}_1) \}; \end{aligned} \tag{10.36}$$

причем комбинация Φ_S связана с антипараллельными спинами (*синглетное* состояние), а комбинация Φ_A — с параллельными спинами (*триплетное* состояние). Если теперь вычислить средние значения кулоновской энергии $e^2/|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ в этих двух состояниях, то оказывается, что эти средние отличаются на величину

$$2\int\int \phi_a^*(\mathbf{r}_1)\,\phi_b^*(\mathbf{r}_2)\,\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|}\,\phi_a(\mathbf{r}_2)\,\phi_b(\mathbf{r}_1)\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2, \qquad (10.37)$$

которая и есть *обменный интеграл*. Легко переписать его в виде разности между значениями $2J\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2$ для параллельных и антипараллельных спинов $\mathbf{S}_1$ и $\mathbf{S}_2$ соответственно. Таким образом, знак и величина J зависят от знака и величины обменного интеграла.

Имеются два хорошо известных случая. Пусть два электрона принадлежат *одному и тому же* атому, но не образуют замкнутой оболочки. Вид кулоновского взаимодействия и функций ϕ_a и ϕ_b в этом случае таков, что величина J положительна, и спины электронов стремятся расположиться так, чтобы полный спин имел максимальную величину, совместимую с числом независимых состояний в оболочке, подлежащей заполнению. Это есть *правило Хунда*, объясняющее, почему электроны в незаполненной d-оболочке иона переходного металла стремятся расположиться так, чтобы ион обладал постоянным магнитным моментом (§ 5 гл. 5). Исследование парамагнетизма и магнитного резонанса таких ионов в зависимости от окружения их в сложных кристаллах составляет важный раздел физики.

Но мы здесь интересуемся взаимодействием между спинами электронов *различных* ионов; при этом оказывается, что расчет почти всегда дает отрицательную величину J, и, таким образом, *антипараллельная* ориентация спинов оказывается предпочтительной. Простейшим примером ситуации такого рода служит *модель* молекулы водорода, *предложенная Гайтлером и Лондоном*, в которой *связанному состоянию* отвечают спаренные спины. Мы принимали это без доказательства при рассмотрении ковалентной связи в § 2 гл. 4.

На основании этого, следовательно, трудно объяснить тот факт, что многие металлы, обычно «переходные» элементы, ферромагнитны. Мы можем понять, почему d-электроны каждого отдельного иона стремятся расположиться так, чтобы полный спин, скажем, в случае Fe был равен $^5/_2$, но мы не может понять, почему взаимодействие магнитных моментов соседних ионов приводит к параллельной их ориентации. Задача еще более усложняется в связи с тем, что эти d-электроны не остаются строго локализованными на отдельных ионах (§ 1 гл. 4); их состояния, отвечающие различным атомам, перекрываются и образуют узкую зону. Последняя в свою очередь гибридизуется с обычной s-зоной,

электроны которой свободно участвуют в проводимости. Гамильтониан *модели Гейзенберга*, несмотря на его успех в феноменологической теории ферромагнетизма металлов, следует серьезно проанализировать, исходя из первых принципов. Некоторые аспекты этой тонкой задачи — одной из наиболее важных фундаментальных задач теории твердого тела — обсуждаются в § 5 и 6 настоящей главы.

§ 5. Ферромагнетизм зонных электронов

Перейдем к предельному случаю, обратному случаю локализованных спинов в модели Гейзенберга, и поместим все электроны в зону блоховских состояний. Пусть $n_{\mathbf{k}+}$ есть число заполнения состояния $|\mathbf{k}\rangle$ со спином «+». В *модели коллективизированных электронов* Стонера к электронному гамильтониану добавляется слагаемое типа

$$\mathscr{H}_{\text{int}} = \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} n_{\mathbf{k}+} n_{\mathbf{k}'-}. \tag{10.38}$$

Таким образом, каждая пара электронов с противоположными спинами дает вклад величины U/N, отвечающий положительной «обменной» энергии. Этот вклад, по-видимому, возникает из-за того, что время от времени оба электрона попадают в d-оболочку одного и того же атома; он, однако, не обязательно точно описывается интегралом типа (10.37). Вклады электронов с *одинаковыми* спинами нет необходимости учитывать явно, поскольку их можно включить в определение нуля энергии.

Хотя рассматриваемое слагаемое можно интерпретировать и в духе представления о внутреннем поле типа (10.22), мы все же имеем дело сейчас с распределением Ферми — Дирака. Соответственно можно воспользоваться рассуждениями § 2 настоящей главы. Пусть n_σ — полное число электронов со спином σ на атом. Вместо (10.9) для энергии электрона со спином «+» имеем

$$\mathscr{E}_{\mathbf{k}+} = \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mu_0 H + U n_-. \tag{10.39}$$

Аналогичная формула справедлива и для электронов со спином «—».

Химический потенциал электронов этих двух типов одинаков (фиг. 177), так что должны удовлетворяться уравнения

$$n\,\langle\mu\rangle = \mu_0 \int_0^\infty \frac{1}{2}\{f^0(\mathscr{E}_{\mathbf{k}+}) - f^0(\mathscr{E}_{\mathbf{k}-})\}\,\mathscr{N}(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}, \tag{10.40}$$

$$n = \int \frac{1}{2}\{f^0(\mathscr{E}_{\mathbf{k}+}) + f^0(\mathscr{E}_{\mathbf{k}-})\}\,\mathscr{N}(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}. \tag{10.41}$$

В пределе при $H \to 0$, $T \to 0$ эти уравнения имеют решение типа (10.11). Восприимчивость при этом принимает вид

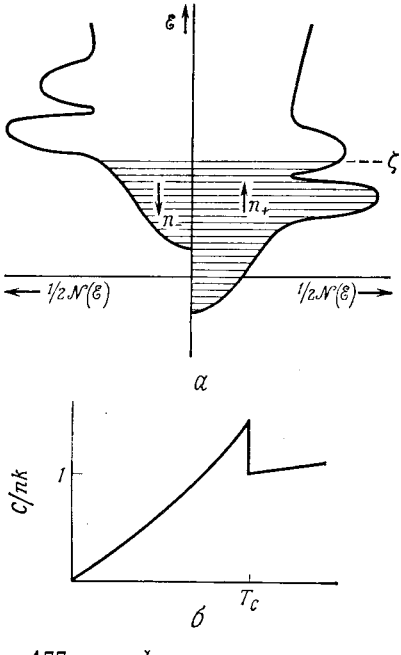
$$\chi = \frac{\mu_0^2 \mathcal{N}(\mathcal{E}_F)}{1 - {}^1/_2 U \mathcal{N}(\mathcal{E}_F)}. \qquad (10.42)$$

Дело обстоит так, как если бы парамагнитная восприимчивость Паули (10.12) увеличилась в $[1 - {}^1/_2 U \mathcal{N}(\mathcal{E}_F)]^{-1}$ раз. Обменное взаимодействие (10.38), делая более выгодной параллельную ориентацию спинов, увеличивает поляризуемость системы.

Очевидно, однако, что это формальное решение становится неустойчивым, когда обменное поле достаточно сильное, т. е. когда

$$\frac{1}{2} U \mathcal{N}(\mathcal{E}_F) > 1. \qquad (10.43)$$

Условие (10.43) отвечает переходу к ферромагнетизму. Действительно, для совместности уравнений (10.39) — (10.41) нужно, скажем, чтобы n_+ было гораздо больше n_-; при этом в системе будет существовать постоянный магнитный момент. В этом случае уравнения (10.40), (10.41) можно численно решить и найти $\langle \mu \rangle$ как функцию температуры. Качественно результат напоминает выражение (10.26). Система характеризуется температурой Кюри, ниже которой магнитный момент насыщается, стремясь к почти постоянной величине. Выше точки Кюри теория также предсказывает нечто подобное закону Кюри — Вейсса (10.24).



Фиг. 177. *а* — ферромагнетизм зонных электронов; *б* — электронная удельная теплоемкость ферромагнитного металла.

В этой модели нетрудно явно вычислить удельную теплоемкость, связанную с переходом. Можно, например, найти энергию как функцию T и, дифференцируя ее, получить удельную теплоемкость (ср. § 7 гл. 4). Оказывается, что в точке Кюри функция C_{el} испытывает разрыв, а непосредственно ниже этой точки имеет острый пик (фиг. 177, *б*). Такая особенность действительно наблюдается при переходе в ферромагнитное состояние, хотя теория и не воспроизводит форму пика во всех деталях.

Таким образом, картина *блуждающих электронов* столь же хорошо объясняет большинство наблюдаемых свойств ферромагнитных металлов, сколь и модель локализованных спинов. Она совместима также с общей зонной теорией (см. § 10 гл. 3), с теорией явлений переноса, с исследованиями поверхности Ферми, при которых можно, например, наблюдать две различные системы зон, содержащих соответственно электроны со спинами «вверх» и «вниз». С другой стороны, точная природа «обменной» энергии U совершенно не ясна; имеются независимые указания на то, что эффективные магнитные моменты до некоторой степени локализованы (см. § 6 и 11 настоящей главы). По-видимому, для переходных металлов с d-зонами наиболее подходящей оказывается зонная модель, в то время как электроны в частично заполненных f-состояниях в редкоземельных металлах, видимо, всегда ведут себя так, как если бы существовала гейзенберговская локализация.

Как отмечалось в § 3 гл. 8, некоторые вещества являются *сегнетоэлектриками*; они могут обладать постоянным электрическим моментом в отсутствие электрического поля. Макроскопически это явление родственно ферромагнетизму, однако возникает оно вследствие гораздо более сложного и необычного микроскопического эффекта. Оно связано со способностью некоторых кристаллических структур немного искажаться, в результате чего в каждой ячейке решетки возникает дипольный момент.

§ 6. Магнитные примеси

Атомы переходных или редкоземельных элементов, растворенных в обычном металле, часто сохраняют локализованные магнитные моменты. Это обстоятельство лежит в основе ряда интересных экспериментально наблюдаемых явлений и теоретических представлений. Предложенная Фриделем интерпретация на языке фазовых сдвигов (см. § 5 гл. 5) дополняет обычное их описание с помощью *гамильтониана Андерсона*; последний позволяет выполнить полуколичественное исследование многих особенностей этих явлений с помощью лишь небольшого числа феноменологических параметров.

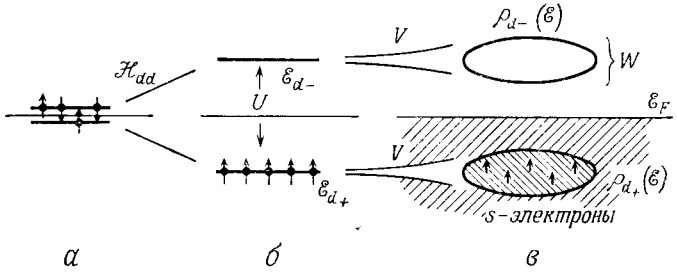
Прежде всего предположим, что «обменное» или «корреляционное» отталкивание между электронами с противоположными спинами вступает в действие, только когда они занимают один и тот же атомный d-уровень с энергией $\mathscr{E}_d$. В рамках упрощенного приближения Хартри — Фока, уже использованного в формуле (10.38), положим

$$\mathscr{H}_{dd} = U n_{d+} n_{d-}. \tag{10.44}$$

Здесь $n_{d\sigma}$ — среднее число d-электронов со спином σ. Если бы при растворении переходного элемента в обычном металле атомные уровни оставались абсолютно резкими, они неизбежно поляризовались бы так, чтобы, скажем, величина n_{d+} становилась по возможности большой, а величина n_{d-} — малой. В сущности это — в обостренной форме — та же ситуация, что и рассматривавшаяся в § 5 настоящей главы. В этом случае эффективные энергии уровней расщепляются (фиг. 178):

$$\mathscr{E}_{d\sigma} = \mathscr{E}_d + Un_{d\sigma}. \tag{10.45}$$

Введем теперь взаимодействие между локализованными d-состояниями и блоховскими состояниями электронов проводимости («s-электронов») металла-растворителя. Пусть интенсивность этого



Фиг. 178. Атомные d-уровни (*а*) поляризуются и расщепляются из-за d — d-взаимодействия (*б*), а затем и уширяются, превращаясь в резонансные за счет гибридизации с s-электронами (*в*).

взаимодействия равна V. Оно не обязательно зависит от спинов; в принципе матричные элементы соответствующего гамильтониана в значительной степени такие же, как и при s — d-гибридизации. Если описывать зонную структуру переходного металла с помощью модельного гамильтониана, указанного в § 10 гл. 3, то соответствующий матричный элемент можно было бы получить, зная «интеграл перекрытия» типа (3.27) в методе линейных комбинаций атомных функций. По этой причине мы и предположим, что рассматриваемое взаимодействие связывает только s- и d-состояния с одинаковыми спинами, и пренебрежем малым обменным взаимодействием между самими s-электронами.

Будем рассматривать новое взаимодействие как возмущение. Тогда оно приводит к переходам с d-уровней в s-зону и обратно со скоростью

$$\frac{W_\sigma}{\hbar} = \left(\frac{\pi}{\hbar}\right) V^2 \mathscr{N}_s(\mathscr{E}_{d\sigma}). \tag{10.46}$$

Свойства металла-растворителя входят сюда только через плотность состояний в s-зоне при энергии $E_{d\sigma}$, (10.45). Однако

это уменьшение времени жизни можно интерпретировать как энергетическое уширение d-уровня на величину W_σ. Вместо резкого уровня при энергии $\mathscr{E}_{d\sigma}$ мы имеем теперь спектральную плотность типично лоренцевского вида

$$\rho_{d\sigma}(\mathscr{E}) = \frac{2l+1}{\pi} \frac{W_\sigma}{(\mathscr{E}-\mathscr{E}_{d\sigma})^2 + W_\sigma^2}. \tag{10.47}$$

В принципе центр линии также немного сместится, но этот эффект не играет существенной роли.

Формула (10.47) действительно в точности совпадает с результатом дифференцирования суммы Фриделя (5.40), рассматриваемой как функция энергии, вблизи резонанса типа (3.81). Таким образом, наш расчет ширины W_σ с помощью матричного элемента s — d-взаимодействия V (10.46) не связан непременно с истинной физической картиной явлений, хотя написанные выше формулы и справедливы при не слишком сильном взаимодействии.

Однако введя уширение d-уровней на примеси, мы уже не можем быть уверены в том, что магнитная поляризация сохранится. Действительно, ситуация теперь точно описывается уравнениями (10.39) — (10.42) — надо лишь подставить в них выражение (10.47) вместо $^1/_2\mathscr{N}(\mathscr{E})$. Таким путем мы приходим к условию существования постоянного магнитного момента на ионе примеси; согласно (10.43), поляризованное состояние энергетически устойчиво относительно переноса электрона из n_{d+}-распределения в n_{d-}-распределение, если

$$U\rho_{d+}(\mathscr{E}_F) > 1. \tag{10.48}$$

Эта теория объясняет различные наблюдаемые свойства разбавленных сплавов, содержащих переходные и редкоземельные элементы, при разумном и согласованном выборе параметров U и V. Например, при введении в Al в качестве примесей элементов группы железа от V до Co магнитные моменты не появляются, хотя те же примеси оказываются магнитными при введении их в Cu, Ag и Au. Более высокая концентрация электронов проводимости в Al приводит к слишком большому значению величины $\mathscr{N}_s$ в (10.46), а с ней — и к большому уширению d-уровней и понижению пика $\rho_{d\sigma}(\mathscr{E})$ в (10.47). Условие намагниченности (10.48) при этом не выполняется.

Сами электроны проводимости основного металла также чувствуют присутствие примеси. Этот эффект, однако, зависит от спина. Пусть магнитный ион полностью поляризован, и полный спин его равен S. Если все d-состояния со спином «вверх» заполнены, то s-электроны с тем же спином не могут перейти в d-состояния. Следовательно, в этом случае выигрывают только s-электроны со спином «вниз». Пользуясь обычной теорией воз-

мущений (матричный элемент V), можно оценить, как меняется энергия этих электронов за счет виртуальных переходов на d-уровни. Пусть последние расположены выше уровня Ферми на расстоянии U от него. Тогда искомое изменение энергии (на один электрон) есть

$$\frac{J}{N} \approx -\frac{V^2}{U}. \tag{10.49}$$

Иначе говоря, система ведет себя так, как если бы между локализованным магнитным моментом примеси (со спином $\mathbf{S}_i$) и спином (s) электрона проводимости существовало взаимодействие:

$$\mathscr{H}_{sd} = -\left(\frac{J}{N}\right) \mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \tag{10.50}$$

Здесь через $\mathbf{R}_i$ и $\mathbf{r}$ обозначены тройки координат i-го атома примеси и электрона. Заметим, что при любом знаке V знак правой части (10.50) благоприятствует антипараллельной ориентации спинов (см. § 7 настоящей главы).

По отношению к свободному электронному газу s — d-взаимодействие (10.50) представляет собой сильно локализованное возмущение. Чтобы посмотреть, к чему оно приводит, вычислим магнитный «отклик» системы как функцию волнового числа, пользуясь в основном тем же способом, что и при вычислении диэлектрической проницаемости в § 1 гл. 5. Фактически настоящая задача значительно проще, так как мы пренебрегаем спин-спиновым взаимодействием внутри газа и можем считать, что весь эффект связан только с «внешним» возмущением. Соответственно мы независимо рассматриваем s-электроны со спинами «вверх» и «вниз»; при этом каждый электрон обладает магнитным моментом $g\beta\mathbf{s}$. Тем же путем, что и при выводе формулы (5.16), мы приходим к следующему выражению для обобщенной восприимчивости (ср. § 1 гл. 8):

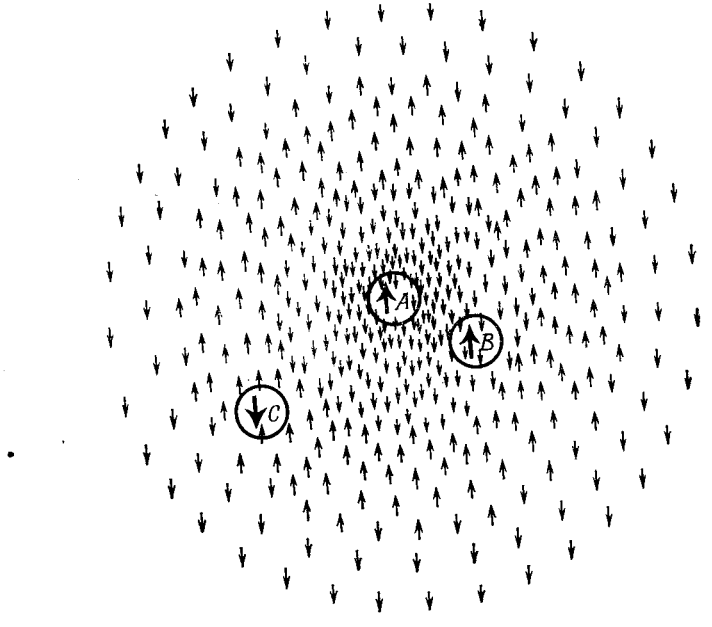
$$\chi_0(q) = 2(g\beta s)^2 \sum_{\mathbf{k}} \frac{f^0(\mathbf{k}) - f^0(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{\mathscr{E}(\mathbf{k}+\mathbf{q}) - \mathscr{E}(\mathbf{k})}. \tag{10.51}$$

Сумма здесь берется по электронным состояниям с обоими спинами.

Как и в гл. 5, в рамках модели свободных электронов эту сумму можно вычислить явно. Подобно формуле (5.35), при этом получается простое аналитическое выражение, вторая производная от которого по q имеет особенность при $q = 2k_F$. Соответствующее преобразование Фурье [ср. (5.17)] описывает пространственное распределение намагниченности в окрестности локализованного момента (10.50). Особенность приводит к появлению осциллирующего члена с волновым числом $2k_F$, спадающего как $1/r^3$ на больших расстояниях (фиг. 179). Это есть *эффект Рудермана, Киттеля, Касуи и Иосиды*. Обнаружить его можно по

малым изменениям сдвигов Найта (см. § 2 настоящей главы) для различных ионов, расположенных на разных расстояниях от данной примеси.

На языке § 5 гл. 5 магнитно-поляризованную примесь можно было бы рассматривать как область, в которую из-за резонанса (3.8i) в d-сдвигах фазы втягиваются электроны со спином «вверх». Аналогичный резонанс для электронов со спином «вниз» наступает



Фиг. 179. Фриделевские осцилляции спиновой поляризации s-электронов вокруг примеси A приводят к ферромагнитному взаимодействию с близлежащей примесью B.

Они могут, однако, оказаться благоприятными и для возникновения антиферромагнетизма в случае более далеких атомов примеси C.

при гораздо больших энергиях, так что на уровне Ферми соответствующие сдвиги фаз сильно различаются. Согласно (5.41), это приводит к осцилляциям магнитной поляризации, которые полностью аналогичны фриделевским осцилляциям плотности заряда вокруг заряженной примеси. Это описание эквивалентно модели Андерсона, но в отличие от (10.49) оно не дает непосредственного выражения величины J через V и U.

По-видимому, более важно то обстоятельство, что рассмотренное явление раскрывает механизм связи между моментами двух

соседних магнитных ионов. Избыток s-электронов со спинами «вниз» в непосредственной близости от примеси со спином «вверх» индуцирует на любой другой примеси в этой области спин «вверх». Тем самым мы получаем механизм, лежащий в основе гейзенберговской обменной модели ферромагнетизма (см. § 4 настоящей главы). В последней локализованные моменты, отвечающие d-оболочкам ионов переходного металла, обнаруживают тенденцию к параллельной ориентации в силу стремления их поляризоваться антипараллельно магнитным моментам газа электронов проводимости, в который они погружены.

Взаимодействие такого типа приводит к сложным магнитным и тепловым эффектам в разбавленных сплавах, в которых магнитные ионы случайным образом распределены по решетке растворителя. В предельном случае, когда немагнитный растворитель полностью замещен и раствор переходит в чистый переходный металл, мы приходим к *модели Вонсовского — Зинера* для ферромагнетизма в металлах типа Fe. Заметим, что она гораздо более «динамична», чем модель, описываемая гамильтонианом Гейзенберга и Дирака (10.29). Магнитные моменты d-оболочек теперь создаются уже не целыми числами идеально локализованных «d-электронов», а представляют собой средние моменты в блоховских состояниях, отвечающих существенно гибридизованным s- и d-зонам. Таким образом, эта модель уже не противоречит простому варианту зонной теории ферромагнетизма, обсуждавшемуся в § 5 настоящей главы, хотя интерпретацию параметра U теперь следует изменить.

Энергия s — d-взаимодействия (10.50), зависящая от спина, ответственна также за особый эффект, связанный с электрическим сопротивлением, обусловленным магнитными примесями. Действительно, рассмотрим, как и в гл. 6, задачу о вычислении дифференциального поперечного сечения рассеяния s-электрона со спином «вверх» за счет взаимодействия с магнитной примесью. Будем считать, что спин s-электрона при этом не изменяется, т. е. начальное и конечное состояния имеют соответственно вид $|\mathbf{k}, +\rangle$ и $|\mathbf{k}', +\rangle$.

В первом борновском приближении амплитуда рассеяния совпадает с матричным элементом

$$t^{(1)} = \langle \mathbf{k}, + | \mathscr{H}_{sd} | \mathbf{k}', + \rangle = -\left(\frac{J}{N}\right) \mathbf{S}_i^{(z)}. \qquad (10.52)$$

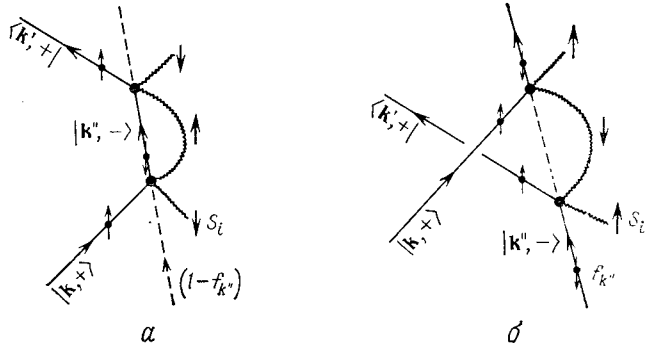
В нормальных условиях это выражение (не обращающееся в нуль при возведении в квадрат), добавляемое к обычным механизмам рассеяния (§ 4 гл. 7), вполне могло бы удовлетворить наше любопытство.

Подходя педантично, посмотрим, однако, на высшие члены ряда теории возмущений. Из элементарных курсов квантовой

механики мы знаем, что второе борновское приближение имеет вид

$$t^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}'',\,\sigma} \frac{\langle \mathbf{k},\ +|\,\mathscr{H}_{sd}\,|\mathbf{k}'',\ \sigma\rangle\langle \mathbf{k}'',\ \sigma|\,\mathscr{H}_{sd}\,|\mathbf{k}',\ +\rangle}{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}'')}, \qquad (10.53)$$

где «промежуточное» состояние $|\mathbf{k}'',\ \sigma\rangle$ связано с начальным и конечным состояниями гамильтонианом взаимодействия $\mathscr{H}_{sd}$. Это выражение, однако, не вполне верно. В полной нестационарной теории возмущений мы должны рассматривать диаграммы двух типов (фиг. 180). При *прямом* процессе (фиг. 180, *а*) электрон



а *б*

Фиг. 180. Прямой (*а*) и обменный (*б*) процессы в s — d-рассеянии второго порядка.

Обратите внимание на относительные ориентации s- и d-спинов при переходах с переброском спина.

вначале, до того как он будет испущен в конечном состоянии, переходит в состояние $|\mathbf{k}'',\ \sigma\rangle$ (которое, следовательно, должно быть вакантно). При *обменном* процессе (фиг. 180, *б*) мы предполагаем, что электрон, уже находящийся в состоянии $|\mathbf{k}'',\ \sigma\rangle$, переходит в состояние $|\mathbf{k}',\ +\rangle$ до того, как «начальный» электрон переходит в промежуточное состояние. Правила диаграммной техники показывают, что выражение (10.53) следует переписать в виде

$$t^{(2)} = \sum_{\mathbf{k}'',\,\sigma} \frac{1}{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}'')} \{(1 - f_{\mathbf{k}''})\langle \mathbf{k},\ +|\,\mathscr{H}_{sd}|\mathbf{k}'',\ \sigma\rangle\langle \mathbf{k}'',\ \sigma|\,\mathscr{H}_{sd}|\mathbf{k}',\ +\rangle +$$
$$+ f_{\mathbf{k}''}\langle \mathbf{k}'',\ \sigma|\,\mathscr{H}_{sd}|\mathbf{k}',+\rangle\langle \mathbf{k},\ +|\,\mathscr{H}_{sd}|\mathbf{k}'',\ \sigma\rangle\}, \qquad (10.54)$$

где $f_{\mathbf{k}''}$ — число заполнения промежуточного состояния.

В случае обычного потенциального рассеяния произведение двух матричных элементов в формуле (10.54) не зависит от их порядка, так что функция $f_{\mathbf{k}''}$ выпадает и мы вновь приходим

к выражению (10.53). Вклад последнего в сечение рассеяния будет лишь малой поправкой к члену первого порядка (10.52). Однако в случае спинового рассеяния следует помнить, что оператор $\mathscr{H}_{sd}$ содержит члены типа $\mathbf{S}_i^{(x)} s_x$ и $\mathbf{S}_i^{(y)} s_y$, которые «перебрасывают» спин электрона проводимости за счет поляризации примеси [см. (10.104)]. Операторы $\mathbf{S}_i^{(x)}$ и $\mathbf{S}_i^{(y)}$ не коммутируют друг с другом, в силу чего порядок сомножителей в выражении (10.54) становится существенным. С точки зрения спинового магнитного момента примеси действительно небезразлично, какой из двух переходов произойдет сначала. Очевидно, например, что прямой процесс запрещен, если примесь уже обладает максимальным спином «вверх».

В результате, вычисляя правую часть (10.54), мы приходим к выражению вида

$$t_K \approx 2\left(\frac{J}{N}\right)^2 \mathbf{S}_i^{(z)} \sum_{\mathbf{k}''} \frac{f_{\mathbf{k}''}}{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}'')}. \tag{10.55}$$

Множитель $f_{\mathbf{k}''}$ здесь не компенсируется вкладами от других диаграмм. Поскольку функция $f_{\mathbf{k}''}$ резко изменяется при энергии, равной энергии Ферми, вся сумма возрастает при приближении $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ к $\mathscr{E}_F$. Принимая, например, что плотность состояний в зоне проводимости порядка $\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)$ вплоть до некоторой энергии $\mathscr{E}_F - D$, можно приближенно оценить правую часть (10.55). Мы получаем

$$t_K \approx 2\left(\frac{J}{N}\right)^2 \mathbf{S}_i^{(z)} \mathscr{N}(\mathscr{E}_F) \ln \frac{D}{|\mathscr{E}_F - \mathscr{E}(\mathbf{k})|}. \tag{10.56}$$

Остаточное сопротивление, связанное с обычными заряженными примесями в металлах, не зависит от температуры (§ 2—4 гл. 7). Однако в случае магнитной примеси интегрирование полной вероятности рассеяния на ней по «тепловому слою» толщины kT на поверхности Ферми не приводит к сглаживанию особенности в формуле (10.56). Следовательно, сопротивление должно логарифмически зависеть от температуры примерно в соответствии с формулой

$$\rho(T) \sim \rho_0 \left\{1 - 2\left(\frac{J}{N}\right) \mathscr{N}(\mathscr{E}_F) \ln \frac{D}{kT}\right\}. \tag{10.57}$$

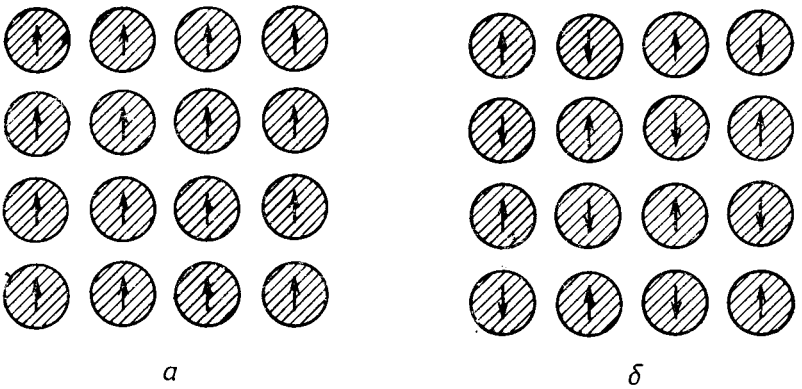
Поскольку величина J существенно отрицательна, эта формула предсказывает быстрое увеличение остаточного сопротивления при понижении температуры. С учетом идеального сопротивления (§ 5 гл. 7) основного металла, которое при низких температурах меняется как T^5, это объясняет таинственный *минимум сопротивления*, давно уже наблюдавшийся в разбавленных сплавах, содержащих переходные элементы. Как видно из формулы типа (7.104), сильная энергетическая зависимость правой части (10.56)

объясняет и *гигантскую термо-э. д. с.*, также наблюдаемую в таких материалах.

Полная теория этого *эффекта Кондо* должна, однако, принимать во внимание и взаимную поляризацию соседних примесей, поправки высших порядков в ряде теории возмущений для t, природу основного состояния системы с s — d-взаимодействием и многие другие тонкости. Эта область представляет собой в настоящее время одну из главных сфер приложения современных квантовомеханических методов к физике твердого тела.

§ 7. Антиферромагнетизм

Общее условие существования ферромагнетизма в модели Гейзенберга состоит в том, что обменный интеграл $J_{ll'}$ в (10.29) должен быть положительным. В этом случае внутреннее поле параллельно спинам, и система принимает конфигурацию, указанную на фиг. 181, *а*.



Фиг. 181. *а* — ферромагнитное упорядочение; *б* — антиферромагнитное упорядочение.

Предположим, однако (в соответствии с тем, что часто дает вычисление $J_{ll'}$), что знак обменного интеграла отрицателен. Направление молекулярного поля (10.32) в каждом узле решетки будет противоположно направлению средней намагниченности близлежащих спинов. В этом случае предпочтительной оказывается конфигурация, изображенная на фиг. 181, *б*. Такая система называется *антиферромагнитной*. Чтобы понять, что же происходит в этом случае, рассмотрим порознь две подрешетки, содержащие ориентированные в противоположных направлениях спины. Пусть μ_+ есть средняя намагниченность атома подрешетки $\oplus$.

Обменное взаимодействие приводит к появлению молекулярного поля, действующего на подрешетку $\ominus$.

$$\mathbf{H}^- = \frac{1}{\beta^2}\left(\sum J\right)\boldsymbol{\mu}_+ = \lambda N \boldsymbol{\mu}_+. \tag{10.58}$$

Сумма здесь берется только по ближайшим соседям, так как принимается, что величина $J_{ll'}$ существенно отлична от нуля лишь на очень малых расстояниях. Существенная особенность состоит в том, что теперь величина λ *отрицательна.*

Аналогично из-за этого же взаимодействия на каждый узел подрешетки $\oplus$ будет действовать молекулярное поле

$$\mathbf{H}^+ = \lambda N \boldsymbol{\mu}_-. \tag{10.59}$$

Будем теперь считать наши магнитики классическими, так что *средняя* величина магнитного момента $\boldsymbol{\mu}$ в поле $\mathbf{H}$ дается формулой (10.17). Перепишем эту формулу в виде

$$\langle \boldsymbol{\mu} \rangle = \mathscr{L}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}}{kT}\right), \tag{10.60}$$

вводя символ $\mathscr{L}$ для обозначения *функции Ланжевена*, определяемой правой частью соотношения (10.17). Мы должны теперь решить два уравнения:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}_- &= \mathscr{L}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}\cdot(\mathbf{H}+\lambda N\boldsymbol{\mu}_+)}{kT}\right), \\ \boldsymbol{\mu}_+ &= \mathscr{L}\left(\frac{\boldsymbol{\mu}\cdot(\mathbf{H}+\lambda N\boldsymbol{\mu}_-)}{kT}\right). \end{aligned} \tag{10.61}$$

При высоких температурах, когда справедливо приближение (10.18), их можно просто сложить, и получится уравнение (10.23). Результат почти точно совпадает с формулой (10.24):

$$\chi = \frac{N\langle \mu^2 \rangle}{3k\,(T+\theta)}, \tag{10.62}$$

где, поскольку величина λ отрицательна, через θ удобно обозначить величину $-\lambda N\langle \mu^2 \rangle/3k$ в соответствии с определением (10.25). Парамагнитная восприимчивость уменьшается, так как магнитные моменты стремятся расположиться антипараллельно, противодействуя ориентирующему действию магнитного поля.

Однако при низких температурах решение имеется даже в отсутствие магнитного поля. Если положить

$$\boldsymbol{\mu}_- = -\boldsymbol{\mu}_+ \tag{10.63}$$

(интуитивно ясно, что именно так обстоит дело в случае упорядоченной антиферромагнитной решетки, изображенной на

фиг. 181, *б*), то перед отрицательной величиной λ появится знак минус, и мы придем к уравнению

$$\mu_+ = \mathscr{L}\left(\frac{\mu \cdot |\lambda| N\mu_+}{kT}\right). \tag{10.64}$$

Оно точно совпадает с уравнением, встречавшимся в § 3 настоящей главы и приводящим к ферромагнетизму, например с уравнением (10.26), содержащим «квантовый» эквивалент функции Ланжевена.

Таким образом, с точки зрения отдельного спина ферромагнетизм и антиферромагнетизм кажутся похожими — система парамагнитна при высоких температурах, но сильно поляризуется ниже некоторой температуры, которая в случае антиферромагнетика называется *температурой Нееля*

$$T_N = \theta. \tag{10.65}$$

Однако макроскопическое поведение в обоих случаях сильно отличается. При антиферромагнитном упорядочении результирующая поляризация отсутствует, так что система не обладает



Фиг. 182. Магнитная восприимчивость антиферромагнетика.
а) $\chi_{\parallel}$ стремится к нулю; *б*) $\chi_\perp$ остается постоянной; *в*) $\chi = {}^1/_3\chi_{\parallel} + {}^2/_3\chi_\perp$.

постоянной намагниченностью. На опыте наблюдается лишь изменение восприимчивости, которое можно рассчитать, решая уравнения (10.61) при наличии малого магнитного поля H.

Этот расчет в принципе элементарен и несколько громоздок. Результат его интересен тем, что он зависит от ориентации **H** по отношению к направлению намагниченности двух подрешеток. Когда магнитное поле **H** параллельно μ_+, восприимчивость $\chi_{\parallel}$ обращается в нуль при $T = 0$. Это происходит из-за того, что молекулярное поле столь сильно, что оно не допускает переориентации спинов подрешетки $\ominus$ во внешнем поле. С другой стороны, значение восприимчивости $\chi_\perp$ при $T = 0$ почти совпадает со зна-

чением при $T = T_N$; поляризация подрешеток в направлении, перпендикулярном магнитному полю, оказывает малое сопротивление небольшому повороту намагниченности в направлении поля (фиг. 182).

Практически макроскопический образец содержит многочисленные домены с различными осями поляризации, и для средней восприимчивости можно написать

$$\chi = \frac{1}{3}\chi_{\parallel} + \frac{2}{3}\chi_{\perp}. \tag{10.66}$$

Нетрудно заметить, что наклон кривой χ в точке T_N испытывает разрыв, связанный с аномалией удельной теплоемкости при поляризации решетки.

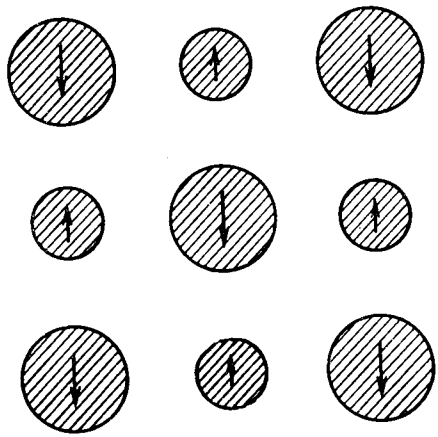
Следует заметить, что, поскольку $\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$, магнитное поле должно было бы ориентировать все домены в перпендикулярном направлении. Это не наблюдается, по-видимому, вследствие анизотропии спин-спинового взаимодействия, стремящегося выделить определенные направления в кристалле.

Модель, которую мы здесь рассмотрели, есть лишь простой случай, выбранный из широкого класса систем, в которых наблюдается огромное количество разнообразных явлений. Теорию можно развивать в различных направлениях. Например, можно рассмотреть сложную кристаллическую структуру, в которой магнитные ионы не образуют простой кубической решетки, и может оказаться не совсем очевидным, каким образом система разобьется на подрешетки. Кроме того, взаимодействие может быть более дальнодействующим, так что нельзя ограничиться учетом взаимодействия ближайших соседей, или же оно может быть антиферромагнитным для одних пар спинов и ферромагнитным для других. Одним из следствий такого уточнения теории [которое можно без труда провести, добавляя член типа $\lambda' N\mu_-$ в (10.58) и член типа $\lambda' N\mu_+$ в (10.59)] является изменение температуры Нееля, которая становится отличной от параметра θ в (10.62).

Кроме того, может осуществляться случай, когда в кристалле имеются два разных типа магнитных ионов с различными магнитными моментами. Тогда может осуществиться ситуация, изображенная на фиг. 183, где спины атомов сортов A и B ориентированы в противоположных направлениях, но система тем не менее обладает постоянным магнитным моментом, так как магнитный момент одной подрешетки больше магнитного момента другой подрешетки. Это явление называется *феррримагнетизмом*, будучи характерно для ферритов; макроскопическое поведение такой системы очень похоже на поведение ферромагнетика.

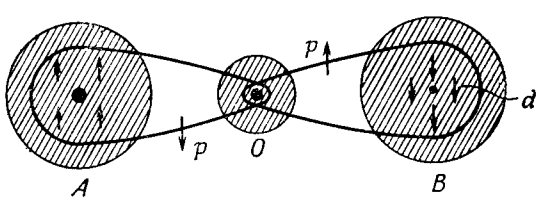
Во многих антиферромагнитных веществах магнитные ионы отстоят довольно далеко друг от друга, и в этом случае трудно предположить, что они связаны при помощи обменного интеграла

типа (10.37). Это не означает, что узлы кристаллической решетки расположены очень далеко друг от друга; это означает просто, что пространство между магнитными ионами заполнено большим числом немагнитных ионов. Например, это могут быть ионы кислорода, как в MnO. Мы имеем тогда дело с механизмом, известным под названием *косвенного обмена*, когда d-электроны иона Mn связаны с электронами кислорода, а те в свою очередь взаимодействуют через обмен с d-электронами второго иона Mn.



Фиг. 183. Ферримагнетизм.

Ситуация может быть подобна изображенной схематически на фиг. 184. Если атом A имеет спин «+», то он может принять электрон со спином «—» из p-состояния атома кислорода. Если атом B имеет спин «—», то он может забрать оставшийся электрон атома кислорода. Таким образом, взаимодействие между спинами p-электронов атома кислорода преобразуется во взаимодействие между спинами d-оболочек магнитных ионов. Практически при расчете этого эффекта встречается ряд тонкостей, но в принципе этот расчет объясняет наблюдаемые явления.



Фиг. 184. Косвенный обмен.

Механизм *косвенного* обмена в разбавленных магнитных сплавах, описанный в § 6, может иметь антиферромагнитный характер. Как показано на фиг. 179, это происходит, когда вторая примесь находится на расстоянии, отвечающем ориентации спина «вверх» в осцилляциях Рудермана, Киттеля, Касуи и Иосиды, возникающих вокруг первого магнитного иона. Но для понимания природы антиферромагнетизма в чистых металлах типа хрома мы должны

вернуться к картине блуждающих электронов (см. § 5 настоящей главы)

Нетрудно количественно понять, как может произойти стабилизация антиферромагнитной конфигурации за счет обменного взаимодействия электронов проводимости. Пусть уже установился порядок типа изображенного на фиг. 181, *б*. Благодаря обменному взаимодействию U электрон со спином «вверх», распространяющийся по кристаллу, будет чувствовать эффективное поле, зависящее от локальной поляризации. Это поле будет иметь периодичность магнитной сверхрешетки и, следовательно, приведет к возникновению разрыва энергии на границе «подзоны», лежащей внутри обычной зоны Бриллюэна (ср. § 6 гл. 2). Эта особенность зонной структуры появится в образовании сверхрешетки электронной плотности для электронов со спином «вверх». Для электронов с противоположным спином знак возмущения изменится, и электроны будут стремиться заполнить другую сверхрешетку. Если окажется, что эти распределения согласуются с первоначально принятой нами картиной намагниченности, значит, мы и нашли самосогласованным путем антиферромагнитное упорядочение электронов, не требуя их локализации.

Чтобы перевести рассуждения этого типа на математический язык, предположим, что мы перешли от восприимчивости для однородного случая (10.42) к восприимчивости, зависящей от волнового вектора $\mathbf{q}$. Как и при выводе формулы (10.51) для восприимчивости $\chi_0(\mathbf{q})$, легко принять во внимание и обменное взаимодействие вида (10.38). Для этого нужно только следовать рассуждениям § 1 гл. 5. Результат действительно обнаруживает заметное сходство с выражением (10.42):

$$\chi(\mathbf{q}) = \frac{\chi_0(\mathbf{q})}{1 - \frac{1}{2} U (g\beta s)^{-2} \chi_0(\mathbf{q})}. \tag{10.67}$$

Когда знаменатель этого выражения обращается в нуль, рассматриваемое нами немагнитное состояние металла становится неустойчивым. Таким образом магнитное упорядочение определяется *условием Оверхаузера*

$$\frac{1}{2} U (g\beta s)^{-2} \chi_0(\mathbf{q}) > 1, \tag{10.68}$$

а условие ферромагнетизма (10.43) представляет собой частный случай неравенства (10.68) при $q = 0$.

Вопрос о том, возникают ли в результате обычного обменного взаимодействия в обычных металлах устойчивые *волны спиновой плотности*, пока еще твердо не решен. Известно, однако, что в переходных металлах величина U весьма велика и энергии электронных состояний $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, которые следует подставлять

в формулу (10.51) для $\chi_0(\mathbf{q})$, определяются исходной зонной структурой. Тогда из результатов § 4 гл. 5 ясно, например, что волновые векторы $\mathbf{q}$, лежащие на параллельных плоских участках поверхности Ферми, могут приводить к большой величине $\chi_0(\mathbf{q})$, поэтому условие (10.68) может выполниться. В этом случае антиферромагнитное упорядочение будет иметь чрезвычайно сложный характер: изменения спиновой плотности эквивалентны геликоидальному расположению спиновых моментов на конусе, а длина, определяющая повторяемость картины, никак не связана с основной кристаллической решеткой.

§ 8. Модель Изинга

При рассмотрении ферромагнетизма и антиферромагнетизма мы использовали очень грубое приближение для состояний гамильтониана (10.29). Действительно, мы предположили, что все спиновые моменты, за исключением рассматриваемого явно, равны своему среднему значению; мы пренебрегли флуктуациями и корреляциями спинов, находящихся в соседних узлах. Более того, мы не учитывали того факта, что величины $\mathbf{S}_l$ суть операторы, которые нельзя заменять их средними значениями.

Распределение собственных значений спинового гамильтониана является в действительности очень сложным, и строгое рассмотрение термодинамики такой системы составляет одну из наиболее важных задач в теории твердого тела. Теория получила развитие в двух направлениях. Во-первых, можно принять, что система находится вблизи основного состояния (ферромагнитного или антиферромагнитного), и можно тогда рассматривать возбуждения с малой энергией. Это — теория *спиновых волн*, основные положения которой изложены в § 11 настоящей главы.

Во-вторых, можно использовать приближение, состоящее в пренебрежении недиагональными элементами спиновых операторов и рассмотрении только их проекций на какое-нибудь выделенное направление, обычно на направление поля $\mathbf{H}$. Другими словами, мы считаем, что уровни энергий системы даются выражением

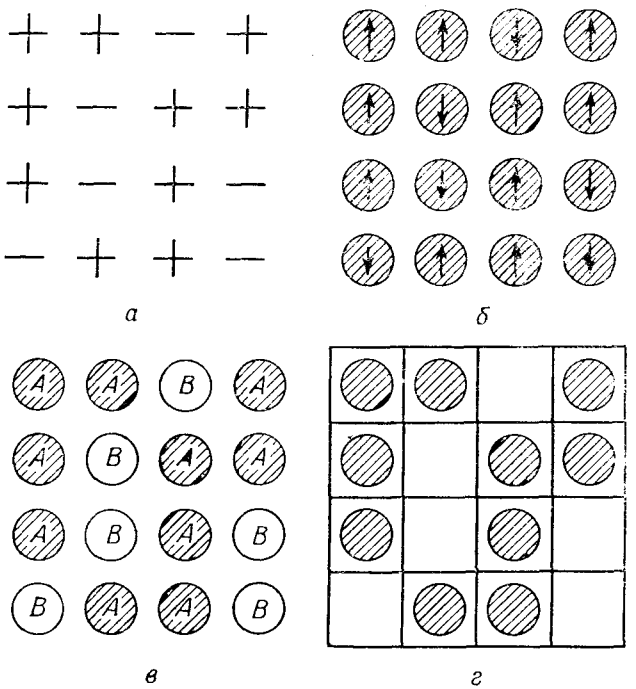
$$\mathscr{E} = -\sum_{ll'} J_{ll'}\sigma_l\sigma_{l'} - \beta H \sum_l \sigma_l, \qquad (10.69)$$

где для каждого узла l определяется «спиновое» квантовое число σ_l, которое может принимать только два значения: $+1$ и -1. В большинстве случаев мы предполагаем также, что $J_{ll'}$ отлично от нуля лишь для взаимодействия ближайших соседей в решетке.

Это есть *модель Изинга*. Она не дает точного описания ферромагнитной или антиферромагнитной системы, однако подобное упрощение чрезвычайно трудной задачи об отыскании собственных функций системы спинов позволяет сосредоточиться на комбина-

торной задаче о статистическом распределении состояний такой системы.

Модель Изинга на самом деле более точно описывает другой тип системы — сплав, в котором атомы двух элементов A и B могут замещать друг друга в фиксированных узлах решетки (фиг. 185). Можно сказать, что значение $\sigma_l = +1$ соответствует



Фиг. 185. Конфигурация, описываемая моделью Изинга (*а*), может соответствовать системе спинов (*б*), системе атомов в бинарном сплаве (*в*) и «решеточному газу» (*г*).

нахождению атома A в узле l, значение $\sigma_l = -1$ свидетельствует о том, что в этом узле находится атом B. Под «обменным интегралом» J в этом случае следует понимать величину

$$J = \frac{1}{4}\left\{\mathscr{V}_{AB} - \frac{1}{2}(\mathscr{V}_{AA} + \mathscr{V}_{BB})\right\}, \qquad (10.70)$$

где $\mathscr{V}_{AB}$ — энергия взаимодействия между атомами A и B, расположенными в соседних узлах, из которой мы вычитаем среднюю энергию пары AA и пары BB.

Такие сплавы можно исследовать экспериментально. При этом было обнаружено, что в них происходит переход при некоторой

температуре, аналогичной температуре Кюри или температуре Нееля. Выше точки перехода сплав разупорядочен. При более низких температурах он стремится упорядочиться или путем разделения на области, содержащие почти чистый материал A и почти чистый материал B (это будет иметь место при $J > 0$, что соответствует ферромагнетизму), или путем образования областей, в которых атомы A и B регулярно расположены на вставленных друг в друга подрешетках — аналог антиферромагнетизма. Разница между *переходом порядок — беспорядок* и ферромагнитным или антиферромагнитным переходом состоит в том, что в первом заданы по отдельности полные числа атомов типа A и атомов типа B, тогда как спины, направленные «вверх» и «вниз», могут свободно переходить друг в друга. Эту разницу можно формально учесть в теории, так что многие результаты справедливы для обоих типов систем.

Другая задача, к которой применима модель Изинга, есть задача о «решеточном газе», или о «решеточной жидкости», когда атомы, взаимодействующие друг с другом с помощью короткодействующих сил, располагаются в некоторых узлах решетки, оставляя свободные узлы. Формально эта задача эквивалентна задаче о сплаве. Сомнительно, однако, чтобы эта модель была применима к термодинамике перехода жидкость — газ, как это иногда считается.

Важность модели Изинга состоит, однако, не в том, что она описывает конкретные физические явления. Существенно другое: это есть модель системы, в которой наблюдаются *кооперативные явления* и фазовые переходы, и притом модель, допускающая математическое рассмотрение. В этом смысле она скорее лежит в рамках статистической механики, чем теории твердого тела. Тем не менее некоторые принципы, иллюстрируемые этой моделью, важны для общей теории кристаллической решетки, и мы сейчас попытаемся их объяснить.

§ 9. Комбинаторный метод

Преимущество модели Изинга состоит в том, что расчет термодинамических свойств в ней можно свести к комбинаторной задаче. Пусть, например, мы ищем *статистическую сумму*

$$Z = \sum e^{-\mathscr{E}/kT}, \tag{10.71}$$

где суммирование проводится по всем «конфигурациям», т. е. по всем возможным расположениям спинов «+» и «—» в N узлах решетки. Эта сумма кажется очень сложной, но формально суммирование можно проводить лишь по двум переменным, например: N_A — числу спинов, направленных «вверх» (или атомов сорта A),

и N_{AB} — числу пар соседних антипараллельных спинов (или числу пар AB).

Чтобы убедиться в этом, выразим энергию (10.69) через полные числа связей различных типов

$$\mathscr{E} = J(N_{AB} - N_{AA} - N_{BB}) - \beta H(N_A - N_B). \qquad (10.72)$$

Эти переменные, однако, не независимы. Очевидно, что

$$N_A + N_B = N.$$

Очевидно также, что может быть только pN_A связей, оканчивающихся в узлах типа A, где p — *координационное число* решетки (т. е. число ближайших соседей для данного узла). Каждую из связей типа AA нужно сосчитать дважды, а каждую из связей типа AB — один раз. Таким образом, $2N_{AA} + N_{AB} = pN_A$; аналогично $2N_{BB} + N_{AB} = pN_B$. С учетом этих условий выражение (10.72) принимает вид

$$\mathscr{E} = -\frac{1}{2} pNJ + 2N_{AB}J - (2N_A - N)\beta H. \qquad (10.73)$$

Обозначим теперь через $g(N; N_A, N_{AB})$ полное число способов, которыми можно разместить в решетке N_A спинов, направленных «вверх», так, чтобы при этом было точно N_{AB} пар соседних антипараллельных спинов. Все эти конфигурации соответствуют одной и той же энергии; соответственно статистическую сумму (10.71) можно представить в виде

$$Z = y^{1/2N} z^{-1/4pN} \sum_{N_A,\, N_{AB}} g(N; N_A, N_{AB})\, y^{N_A} z^{N_{AB}} =$$

$$= y^{1/2N} z^{-1/4pN} \Lambda_N(y, z), \qquad (10.74)$$

где переменные y и z связаны с магнитным полем и энергией взаимодействия J:

$$y \equiv e^{\beta H/kT}; \quad z \equiv e^{-2J/kT}. \qquad (10.75)$$

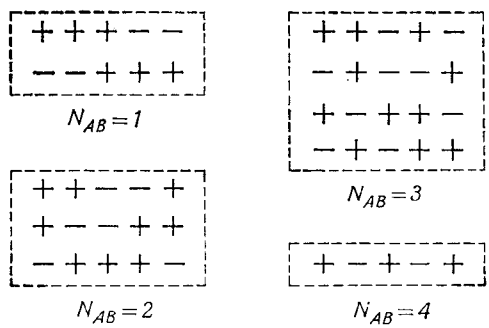
Все интересные свойства системы заключены теперь в функции Λ_N, из которой можно получить формулы, относящиеся к «ферромагнитным» и «антиферромагнитным» системам или к теории распада сплава на фазы и к теории *упорядоченных растворов*.

Однако задача о вычислении комбинаторного множителя в (10.74) в общем случае не решается; известны лишь приближенные выражения. Нетрудно вычислить полное число конфигураций для заданной величины N_A (фиг. 186). Из элементарной алгебры следует, что оно должно быть равно полному числу способов, которыми можно разместить N_A предметов в N местах

$$\sum_{N_{AB}} g(N; N_A, N_{AB}) = \frac{N!}{N_A!\,(N - N_A)!}. \qquad (10.76)$$

Трудность состоит в том, чтобы разделить это полное число конфигураций на отдельные числа, соответствующие каждому значению N_{AB}.

Используя очень грубое приближение, можно снять суммирование по N_{AB}, предположив, что все числа N_{AB} равны своему среднему значению. Иначе говоря, мы распределяем случайным образом N_A атомов сорта A и N_B атомов сорта B по узлам решетки и вычисляем вероятность того, что какая-нибудь из $^1/_2\, pN$ связей



Фиг. 186. Вычисление числа конфигураций для цепочки с $N = 5$, $N_A = 3$. Для этой системы $\langle N_{AB} \rangle = 2{,}4$.

имеет на одном конце атом A, а на другом — атом B. Результат, конечно, равен

$$\langle N_{AB} \rangle = 2\,\frac{N_A}{N}\,\frac{N_B}{N}\,\frac{1}{2}\,pN = \frac{pN_AN_B}{N}. \tag{10.77}$$

Подставляя выражения (10.76) и (10.77) в формулу (10.74), получаем

$$\Lambda_N \approx \sum_{N_A} \frac{N!}{N_A!\,N_B!}\, y^{N_A} z^{pN_AN_B/N}. \tag{10.78}$$

Отсюда можно вычислить свободную энергию, беря наибольший член в аргументе логарифма и разлагая его асимптотически с помощью формулы Стирлинга. Таким образом,

$$F = -kT \ln \Lambda_N \approx$$

$$\approx kT \left\{ -N \ln N + N_A \ln N_A + N_B \ln N_B - N_A \ln y - p\,\frac{N_AN_B}{N} \ln z \right\}. \tag{10.79}$$

Условие минимума свободной энергии, или максимального члена суммы, получается путем дифференцирования этого выражения

по N_A (при этом следует, разумеется, положить $N_B = N - N_A$). Используя определение (10.75), находим

$$\ln N_A - \ln N_B - \frac{2\beta H}{kT} - \frac{N_A - N_B}{N}\frac{2pJ}{kT} = 0,$$

т. е.

$$\frac{N_A}{N_B} = \exp\left\{\frac{2\beta H}{kT} + \left(\frac{N_A - N_B}{N}\right)\frac{2pJ}{kT}\right\}, \tag{10.80}$$

или

$$\left(\frac{N_A - N_B}{N}\right) = \operatorname{th}\left\{\frac{\beta H}{kT} + \left(\frac{N_A - N_B}{N}\right)\frac{pJ}{kT}\right\}. \tag{10.81}$$

Если положить $(N_A - N_B)/N$ равным средней результирующей поляризации системы $\langle \mu \rangle$ и выразить pJ через молекулярное поле, как в формуле (10.33), мы вновь возвращаемся к условию Кюри — Вейсса (10.26) для ферромагнитного перехода. В теории сплавов это приближение известно под названием *приближения Брэгга — Вильямса*.

Приведенный выше вывод элементарной формулы для молекулярного поля показывает область ее применимости; при выводе не учитываются корреляции между соседними спинами. В ферромагнетике, например, вследствие тенденции к параллельному расположению спинов следует ожидать, что замена N_{AB} средним значением (10.77), вычисленным без учета корреляции, приводит к завышению числа пар AB по сравнению с реальной равновесной конфигурацией.

Интересный способ улучшить теорию состоит в использовании *квазихимического приближения* Гуггенгейма. Пусть мы вычислили другие средние типа (10.77) в предположении о полностью случайном расположении атомов. Тогда мы имеем

$$\frac{\langle N_{AB}\rangle^2}{\langle N_{AA}\rangle\langle N_{BB}\rangle} = 4. \tag{10.82}$$

Но если мы имеем дело с *химическим* равновесием между молекулами, выражаемым химической реакцией

$$AA + BB \rightleftarrows 2AB, \tag{10.83}$$

то известно, что равновесные концентрации реагирующих веществ связаны соотношением

$$\frac{\langle N_{AB}\rangle^2}{\langle N_{AA}\rangle\langle N_{BB}\rangle} = 4\,\frac{(e^{-\mathscr{E}_{AB}/kT})^2}{e^{-\mathscr{E}_{AA}/kT}e^{-\mathscr{E}_{BB}/kT}}, \tag{10.84}$$

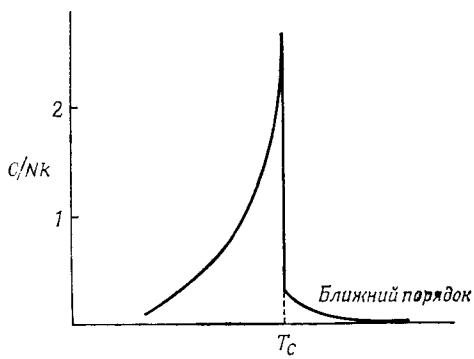
где величины $\mathscr{E}_{AB}$ и т. д. суть энергии молекулы AB и т. д. Естественно предположить, что правая часть соотношения (10.84) в обозначениях (10.75) должна быть в среднем равна $4z^2$. Несколь-

ко преобразуя формулу (10.73), можно вычислить $\langle N_{AB}\rangle$ и подставить это выражение вместо (10.77) в формулу (10.78).

Мы не будем проводить этот расчет до конца, отметим только, что система переходит в состояние с самопроизвольной поляризацией (ферромагнетизм или антиферромагнетизм) при температурах ниже температуры перехода, определяемой соотношением

$$\frac{kT_c}{pJ} = \frac{2/p}{\ln(1-2/p)}. \tag{10.85}$$

Последнее переходит в (10.28) (в принятых сейчас обозначениях $k\theta = pJ$) в пределе больших координационных чисел p. Можно приближенно вычислить также удельную теплоемкость вблизи температуры перехода; она имеет резкую особенность и разрыв со стороны более высоких температур, как показано на фиг. 187.



Фиг. 187. Удельная теплоемкость в квазихимическом приближении для решетки с координационным числом $p = 12$.

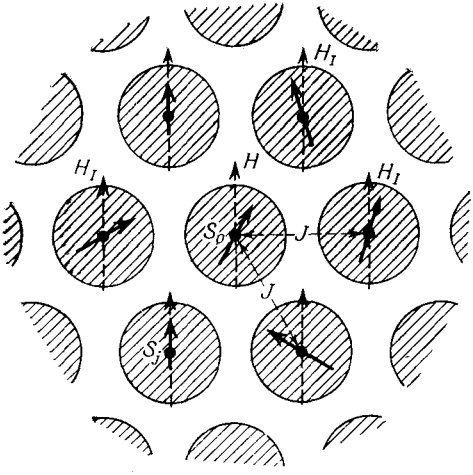
Оказывается, что квазихимическое приближение эквивалентно внешне совершенно непохожему методу, предложенному Бете и Пайерлсом. Этот метод представляет собой попытку обобщить рассуждения, приводящие к молекулярному полю. Берется группа спинов — центральный, скажем, в узле $l = 0$ и p его соседей (фиг. 188). При написании энергии этой группы в выражении (10.69) оставляют только следующие слагаемые:

$$\mathscr{E}_p = -\sum_{j=1}^{p} J\sigma_0\sigma_j - \beta H\sigma_0 - \beta H_I \sum_{j=1}^{p} \sigma_j. \tag{10.86}$$

Другими словами, мы предполагаем, что центральный спин чувствует внешнее поле H и явно связан со спинами соседей, тогда как для внешних спинов группы мы принимаем, что взаимодействие их с окружающими спинами можно описывать с помощью молекулярного поля H_I.

Легко записать полную статистическую сумму для такой группы, поскольку она содержит только p членов. Затем можно вычислить среднюю ориентацию атома в центре группы. Но рассматриваемый узел ничем не выделен в решетке; средний спин в центре группы $\langle\sigma_0\rangle$ должен быть таким же, как $\langle\sigma_j\rangle$ — среднее

значение одного из спинов на краю группы, и его тоже можно выразить через молекулярное поле H_I. Отсюда получается самосогласованное уравнение для определения молекулярного поля H_I; при температуре ниже температуры перехода T_c, определяемой соотношением (10.85), решение его может быть отлично от нуля даже при $H = 0$.



Фиг. 188. Группа спинов в теории Бете—Пайерлса.

Метод Бете привлекателен своей физической наглядностью; его даже можно использовать для исследования более реалистической модели, в которой введены настоящие операторы спина вместо «спиновых переменных Изинга» в формуле (10.86), и статистическая сумма вычисляется для уровней энергии, соответствующих гамильтониану такой группы. Можно также ввести в рассмотрение и более далекие узлы, окружающие простую группу ближайших соседей, и найти следующие приближения.

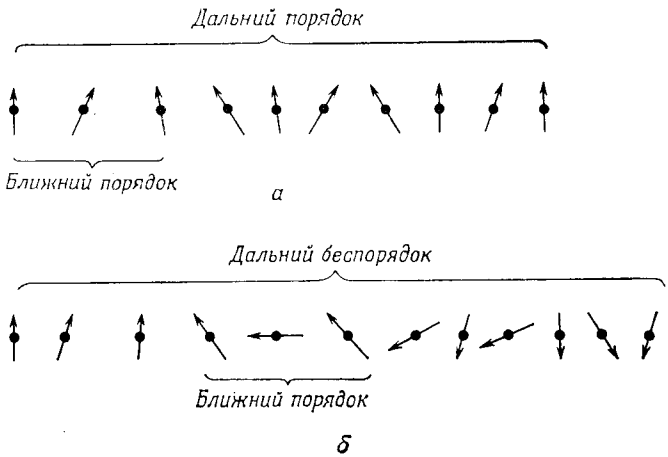
Эти высшие приближения, по существу, представляют собой попытки более аккуратного определения коэффициентов разложения функции $\Lambda_N(y, z)$ в степенной ряд. Можно показать, что каждый коэффициент разложения либо по степеням z, справедливого при низких температурах, либо по степеням

$$w = \operatorname{th} \frac{J}{kT}, \tag{10.87}$$

справедливого при высоких температурах, определяется числом многоугольников с заданным числом сторон, которые можно построить на «связях» решетки, подобно тому как это делается в групповом разложении Майера в теории неидеальных газов или же при построении «диаграмм» теории возмущений. Перечисление таких многоугольников, достаточно простое в принципе, оказывается чрезвычайно трудоемким на практике.

Более того, такие разложения не убеждают окончательно в том, что термодинамические свойства системы имеют особенность при некоторой определенной температуре, и замкнутые аналитические выражения, получаемые в методах Брэгга —

Вильямса и Бете, также не дают ответа на этот вопрос. Эти методы *предполагают*, что молекулярное поле существует, или, что то же самое, что система в среднем имеет отличную от нуля поляризацию в каждом узле решетки. Другими словами, предполагается, что в системе имеется *дальний порядок*, т. е. что, зная направление спина в одном узле, мы можем предугадать его направление в другом узле, отстоящем от первого сколь угодно далеко [1]).



Фиг. 189. *а* — наличие дальнего порядка предопределяет наличие ближнего порядка; *б* — наличие ближнего порядка вовсе не означает, что имеется дальний порядок.

Мы уже отмечали, что метод Брэгга — Вильямса вообще не дает какого-либо *ближнего порядка*, исключая ближний порядок, навязываемый предположенным дальним порядком (фиг. 189): выше температуры Кюри распределение считается полностью случайным, так что поведение каждого спина не зависит от деталей поведения его соседей. Метод Бете дает ближний порядок при температурах выше T_c и, следовательно, является более реалистическим. Оба метода достаточно хорошо описывают общие свойства упорядоченного состояния в дальнем порядке, поскольку оно уже установилось, но с их помощью нельзя доказать, что такое состояние существует.

---

[1]) Для ферромагнетика достаточно знать направление только одного спина для того, чтобы определить направление поляризации всей решетки. Для антиферромагнетика направление спина в удаленном узле будет зависеть, разумеется, от того, принадлежит ли этот узел той же подрешетке, что и первый узел, или нет.

§ 10. Точные решения задачи Изинга

Оказывается, что задача Изинга допускает точное решение в двух частных случаях. Один из них тривиален, и доказательство проводится просто; второй случай нетрудно указать, но вывод окончательной формулы для статистической суммы слишком сложен, и мы не будем его здесь приводить.

Тривиальный случай — это случай линейной цепочки, решение для которой мы приведем, поскольку он иллюстрирует общую технику. Рассмотрим решетку, состоящую из N «слоев». В одномерном случае такой «слой» — это просто отдельный узел, в двух измерениях — это ряд атомов и т. д.

Пусть теперь ν_j определяет «состояние» j-го слоя, например в двумерном случае ν_j представляет собой символ типа $(++--+\ldots)$, определяющий направления спинов всех атомов j-го ряда. Мы предполагаем, что только соседние слои взаимодействуют, т. е. что энергию можно записать в виде

$$\mathscr{E} = \sum_{j=1}^{N} \mathscr{V}(\nu_j, \nu_{j+1}) + \sum_{j=1}^{N} \mathscr{V}(\nu_j) \tag{10.88}$$

(мы включили сюда «внутреннюю энергию» каждого слоя и ввели циклические граничные условия: $\nu_{N+1} \equiv \nu_1$, как в § 6 гл. 1).

Статистическую сумму рассматриваемой системы можно теперь представить следующим образом:

$$Z = \sum_{\nu_1}\sum_{\nu_2}\cdots\sum_{\nu_N}\left\{\prod_{j=1}^{N}\exp\left[-\frac{\mathscr{V}(\nu_j,\nu_{j+1})+{}^1/_2\mathscr{V}(\nu_j)+{}^1/_2\mathscr{V}(\nu_{j+1})}{kT}\right]\right\}. \tag{10.89}$$

Но это есть не что иное, как развернутая запись произведения матриц с элементами

$$P_{\nu_j\nu_{j+1}} = \exp\left[-\frac{\mathscr{V}(\nu_j,\nu_{j+1})+{}^1/_2\mathscr{V}(\nu_j)+{}^1/_2\mathscr{V}(\nu_{j+1})}{kT}\right] \tag{10.90}$$

с учетом того, что индекс ν_j может пробегать два или более значений в зависимости от сложности слоя. Таким образом, формула (10.89) дает

$$Z = \mathrm{Sp}\,(P^N) = \sum_i \lambda_i^N, \tag{10.91}$$

где числа λ_i суть собственные значения матрицы P, определяемой формулой (10.90). Практически мы полагаем, что число N велико, т. е. что длина нашей цепочки почти бесконечна, так что в сумме играет роль лишь наибольшее собственное значение матрицы P. Тогда получается

$$F = -kT\ln Z \to -NkT\ln\lambda_{\text{макс}}. \tag{10.92}$$

откуда, в частности, видно, что свободная энергия есть экстенсивная величина.

В случае одномерной цепочки индекс ν_j обозначает просто величины $+1$ и -1, которые может принимать спин σ_j. Матрицу (10.90) в обозначениях (10.75) можно записать в виде

$$P = \begin{pmatrix} y^{-1/2}z^{-1/2} & z^{1/2} \\ z^{1/2} & y^{1/2}z^{-1/2} \end{pmatrix}. \tag{10.93}$$

Собственные значения ее равны

$$\lambda_{\pm} = \frac{1}{2}\left\{(1+y) \pm \sqrt{[(1-y)^2 + 4yz^2]}\right\} y^{-1/2}z^{-1/2}. \tag{10.94}$$

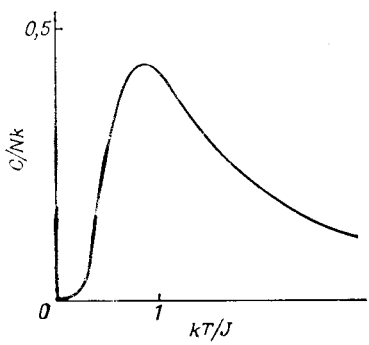
Подставляя λ_+ в выражение (10.92), получаем решение задачи.

Интересная особенность этого результата состоит в том, что свободная энергия F есть непрерывная — без особенностей — функция y и z, т. е. H и T. Можно вычислить удельную теплоемкость (фиг. 190) в отсутствие поля, она равна

$$C_v = Nk\left(\frac{J}{kT}\right)^2 \operatorname{sch}^2\left(\frac{J}{kT}\right). \tag{10.95}$$

Теплоемкость имеет плавный максимум в окрестности $kT = J$, но не обнаруживает фазового перехода.

Более того, решение, соответствующее самопроизвольной намагниченности при $H = 0$, отсутствует. *Линейная цепочка не ферромагнитна.* Это не очевидно из формулы Брэгга — Вильямса (10.81), но проявляется в методе Бете, где, как видно из формулы (10.85), $T_c \to 0$, когда координационное число p стремится к 2. Этот же результат, разумеется, справедлив и для антиферромагнетизма.

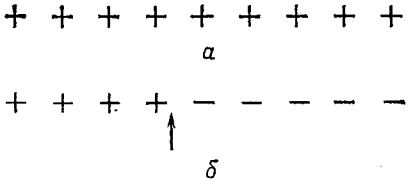


Фиг. 190. Удельная теплоемкость линейной цепочки.

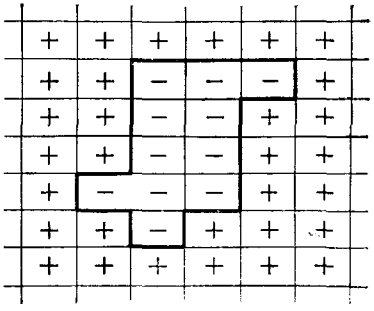
Важно понять, что это *топологическая* теорема; тот факт, что в методе Бете при $p = 2$ температура перехода обращается в нуль, мог бы оказаться и случайным. Дело, однако, в том, что линейную цепочку слишком легко разорвать в любом месте. При образовании лишь одного разрыва, приводящего к уничтожению дальнего порядка (фиг. 151), энергия системы возрастает на $2J$. Поскольку разрыв может произойти на любом из N узлов цепочки, энтропия увеличивается на $k \ln N$. Изменение свободной энергии при этом равно

$$F = 2J - kT \ln N; \tag{10.96}$$

это изменение можно сделать отрицательным при сколь угодно низкой температуре, выбирая достаточно большим число N. Отсюда или на основе более сложного исследования собственных значений матрицы конечного ранга типа (10.93), все элементы которой положительны, можно заключить, что в любой решетке, бесконечной лишь в одном измерении, особенности отсутствуют. Мы имеем здесь характерный пример справедливости утверждения о том, что *одна цепочка не образует кристалла*. Это должны твердо помнить все, кто занимается изучением физики конденсированного состояния.



Фиг. 191. Дальний порядок в линейной цепочке (*а*) нарушается уже при появлении одного разрыва (*б*).



Фиг. 192. Область с измененными направлениями спинов.

Нетрудно показать, что в случае двумерной решетки сказанное уже несправедливо. Пусть, например, образовалась замкнутая область с измененными направлениями спинов, как показано на фиг. 192. Пусть эта область ограничена многоугольником с периметром L, т. е. на границе между двумя областями будет расположено L связей типа AB. Таким образом, энергия системы увеличится на $2LJ$. Какова же энтропия, связанная с этой энергией? Вообще говоря, в каждом узле границы можно выбрать одно из трех направлений, так что границу можно провести примерно 3^L различными способами. Фактически это число несколько завышено, поскольку граница замкнута, но когда L велико, вносимая при такой оценке ошибка несущественна. Таким образом, вклад в свободную энергию равен

$$F \approx 2LJ - kT \ln 3^L = L\,(2J - kT \ln 3). \qquad (10.97)$$

Этот вклад становится положительным при

$$kT < \frac{2J}{\ln 3}. \qquad (10.98)$$

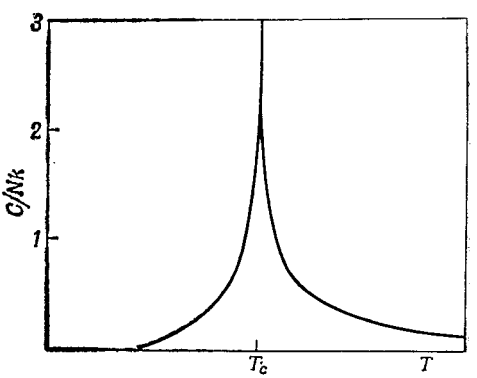
Ниже такой температуры упорядоченное состояние должно быть устойчивым.

Это грубое рассуждение можно подкрепить строгим расчетом, так как второй случай, когда модель Изинга допускает точное решение, есть как раз случай двумерной квадратной решетки. Принадлежащее Онзагеру доказательство того факта, что такая система «ферромагнитна» (или «антиферромагнитна») ниже температуры, определяемой соотношением

$$kT_c = \frac{2J}{\ln(1+\sqrt{2})}, \qquad (10.99)$$

требует привлечения алгебраических теорем, далеко выходящих за рамки настоящей книги [хотя исходным пунктом служит, по существу, соотношение (10.92)].

Наиболее интересная особенность результата Онзагера состоит в том, что, хотя сама свободная энергия зависит от температуры непрерывно, удельная теплоемкость обращается в бесконечность по логарифмическому закону по обе стороны от температуры Кюри (фиг. 193). Фактически особенность такого типа не наблюдалась ни в одном из твердых тел, однако это может быть связано с тем, что очень трудно создать двумерную решетку Изинга.



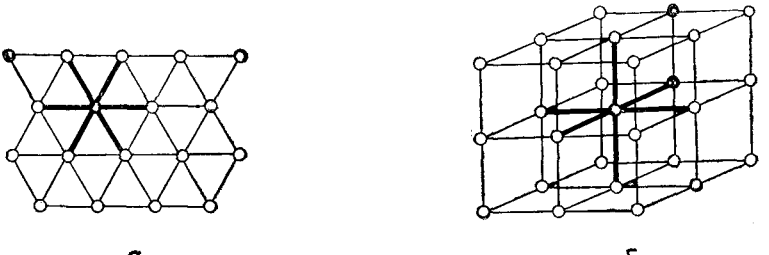
Фиг. 193. Удельная теплоемкость квадратной плоской решетки (формула Онзагера).

Метод Онзагера можно применить также и к некоторым другим двумерным решеткам, обладающим аналогичными свойствами; существует ряд красивых топологических теорем, позволяющих найти положение точки перехода в других случаях. Однако для двумерной ферромагнитной решетки Изинга, находящейся в конечном магнитном поле, точное решение не найдено.

Для трехмерных решеток вообще не найдено точных решений задачи Изинга. Можно быть уверенным, что из решений будет следовать наличие дальнего порядка, поскольку топологические условия здесь еще более благоприятны для кооперативных явлений, чем в случае двух измерений, а положение точек Кюри можно найти с достаточной точностью с помощью разложений в ряды.

Из изложенного вытекает один важный принцип. Согласно методу Бете, переход порядок — беспорядок должен зависеть только от координационного числа p [ср. (10.85)]. Так, двумерная решетка, состоящая из треугольников, и трехмерная простая

кубическая решетка должны обладать одинаковыми свойствами, поскольку обе они характеризуются координационным числом $p = 6$ (фиг. 194). Фактически они ведут себя совершенно по-раз-



а *б*

Фиг. 194. Координационные числа треугольной плоской решетки (*а*) и простой кубической решетки (*б*) совпадают.

ному — температурные кривые удельных теплоемкостей и температуры перехода для этих решеток различны. Размерность решетки играет фундаментальную роль в кооперативных явлениях и вообще при рассмотрении многих свойств твердых тел.

§ 11. Спиновые волны

Вернемся к спиновому гамильтониану (10.29) и предположим, что обменный интеграл отрицателен. В отсутствие магнитного поля

$$\mathscr{H} = -\sum_{ll'} J_{ll'} \mathbf{S}_l \cdot \mathbf{S}_{l'}. \tag{10.100}$$

Пусть S — полный спин каждого иона. Мы можем классифицировать спиновые состояния l-го иона, задавая собственные состояния оператора z-компоненты спина S_l^z. Так, для состояния с проекцией спина на ось z, равной S', мы имеем

$$\mathrm{S}_l^z | S' \rangle_l = S' | S' \rangle_l \tag{10.101}$$

(в этом параграфе мы положили $\hbar = 1$).

В общей теории ферромагнетизма предполагается, что в основном состоянии гамильтониана $\mathscr{H}$ все спины максимально упорядочены в направлении оси z. Допустим теперь, что собственную функцию, описывающую это состояние, можно записать в виде

$$| 0 \rangle = | S \rangle_1 | S \rangle_2 | S \rangle_3 \ldots | S \rangle_l \ldots | S \rangle_N, \tag{10.102}$$

где в каждом из узлов решетки S^z принимает максимальное значение, равное S.

Легко проверить, что выражение (10.102) действительно есть собственная функция гамильтониана $\mathscr{H}$. Для этой цели введем

два новых оператора для спина в каком-либо узле (временно опустим индекс узла l):

$$\mathsf{S}^+ \equiv \mathsf{S}^x + i\mathsf{S}^y, \quad \mathsf{S}^- \equiv \mathsf{S}^x - i\mathsf{S}^y. \tag{10.103}$$

Это *операторы спиновых отклонений*. Посмотрим, как действует оператор S^+ на какую-либо из собственных функций оператора S^z. Легко видеть, что в результате получается другая собственная функция S^z. Так, используя обозначения (10.101) и принимая во внимание известные правила перестановки для спиновых операторов, мы получаем

$$\begin{aligned}\mathsf{S}^z\{\mathsf{S}^+|S'\rangle\} &= \mathsf{S}^z(\mathsf{S}^x + i\mathsf{S}^y)|S'\rangle = \\ &= \{(\mathsf{S}^x\mathsf{S}^z + i\mathsf{S}^y) + i(\mathsf{S}^y\mathsf{S}^z - i\mathsf{S}^x)\}|S'\rangle = \mathsf{S}^+\mathsf{S}^z|S'\rangle + \mathsf{S}^+|S'\rangle = \\ &= \mathsf{S}^+(S'+1)|S'\rangle = (S'+1)\{\mathsf{S}^+|S'\rangle\}. \end{aligned} \tag{10.104}$$

Таким образом, $\mathsf{S}^+|S'\rangle$ совпадает с собственной функцией оператора S^z, принадлежащей собственному значению $S'+1$, т. е., другими словами, с функцией $|S'+1\rangle$. Оператор S^+ увеличивает на единицу величину проекции спина на ось z. Аналогично оператор S^- уменьшает S' на один квант.

Принимая во внимание определения (10.103), легко переписать гамильтониан в виде

$$\mathscr{H} = -\sum_{ll'} J_{ll'}\left\{\mathsf{S}_l^z\mathsf{S}_{l'}^z + \frac{1}{2}(\mathsf{S}_l^+\mathsf{S}_{\bar{l}'}^- + \mathsf{S}_{\bar{l}}^-\mathsf{S}_{\bar{l}'}^+)\right\}. \tag{10.105}$$

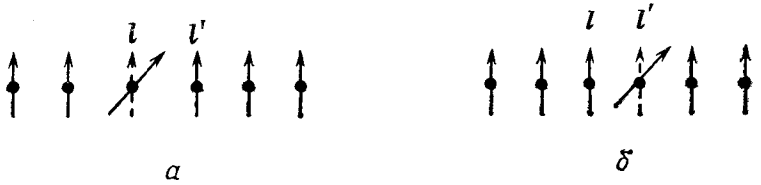
Когда гамильтониан $\mathscr{H}$ действует на функцию (10.102), вклад дают только z-компоненты:

$$\mathscr{H}|0\rangle = -\sum_{ll'} J_{ll'}S^2|0\rangle. \tag{10.106}$$

Действуя на функцию $|S\rangle_l$, оператор S_l^+ дает нуль, ибо собственные значения оператора S_l^z не могут превышать максимального значения S. Таким образом, функция $|0\rangle$, описывающая упорядоченное состояние, есть собственная функция полного гамильтониана.

Рассмотрим теперь возбуждения системы. Естественно предположить, что они соответствуют состояниям, в которых одна из компонент спина изменила свое значение (спин «отклонился», как показано на фиг. 195, *а*). Соответствующая волновая функция, однако, не есть собственная функция гамильтониана $\mathscr{H}$: в результате действия оператора $\mathsf{S}_l^+\mathsf{S}_{\bar{l}'}^-$ возникает другое состояние, изображенное на фиг. 195, *б*, где спиновое отклонение переместилось на соседний узел. Классификация состояний, использованная в модели Изинга (например, фиг. 185), здесь оказывается непригодной; отклонения спинов перемещаются по решетке.

Этот обменный эффект весьма напоминает процесс передачи электронов от одного атома к другому в модели сильной связи



Фиг. 195. Оператор $\mathbf{S}^{+}_{l}\mathbf{S}^{-}_{l'}$ перемещает спиновое отклонение.

для блоховских функций (§ 4 гл. 3) и, как мы увидим, описывается аналогичными соотношениями. Математически задача формулируется следующим образом.

Предположим, что S — довольно большое число (например, $^5/_2$). В результате действия оператора $\mathbf{S}^{-}$ «порождается спиновое отклонение». Вместо того чтобы использовать классификацию (10.101), запишем

$$n = S - S', \tag{10.107}$$

и пусть функция $|\, n\rangle$ описывает состояние, в котором имеется n квантов спиновых отклонений. Пока $n < 2S$, операторы $\mathbf{S}^{-}$ и $\mathbf{S}^{+}$ могут свободно порождать и уничтожать эти кванты. Таким образом, они обладают некоторыми свойствами операторов рождения и уничтожения, вводимых в обычной теории простого гармонического осциллятора (ср. § 11 гл. 2).

Чтобы формально доказать это, вычислим коммутатор

$$[\mathbf{S}^{+},\ \mathbf{S}^{-}] = i\,[\mathbf{S}^{y},\ \mathbf{S}^{x}] - i\,[\mathbf{S}^{x},\ \mathbf{S}^{y}] = -2i\,(i\mathbf{S}^{z}) = 2\mathbf{S}^{z}. \tag{10.108}$$

Таким образом, если положить

$$a = \frac{\mathbf{S}^{+}}{(2\mathbf{S}^{z})^{1/2}}, \qquad a^{*} = \frac{\mathbf{S}^{-}}{(2\mathbf{S}^{z})^{1/2}}, \tag{10.109}$$

то операторы a и a^{*} удовлетворяют стандартному правилу перестановки

$$[a,\ a^{*}] = 1 \tag{10.110}$$

и эрмитово сопряжены друг другу.

Определение (10.109) оставляет неопределенным порядок следования операторов $\mathbf{S}^{+}$ и $[\mathbf{S}^{z}]^{-1/2}$; это может оказаться существенным, поскольку данные операторы не коммутируют. Но если число S достаточно велико, ошибкой можно пренебречь и заменить оператор $2\mathbf{S}^{z}$ числом $2S$, поскольку мы будем рассматривать только состояния, близкие к полностью упорядоченным. В этом приближении состояния с заданным числом спиновых отклонений

описываются собственными функциями $|n\rangle$ оператора a^*a, и мы можем написать

$$a|n\rangle = n^{1/2}|n-1\rangle, \quad a^*|n\rangle = (n+1)^{1/2}|n+1\rangle. \tag{10.111}$$

Из определения n вытекает также равенство

$$S^z = S - a^*a. \tag{10.112}$$

Подставим теперь соотношения (10.109) и (10.112) в гамильтониан (10.105). Если отбросить член порядка $a_l^*a_la_{l'}^*a_{l'}$, то приближенно гамильтониан принимает вид

$$\mathscr{H} \approx -\sum_{ll'} J_{ll'}\left\{(S-a_l^*a_l)(S-a_{l'}^*a_{l'}) + \frac{1}{2}2S(a_l^*a_{l'} + a_la_{l'}^*)\right\} \approx$$

$$\approx -\sum_{ll'} J_{ll'}\{S^2 + S(a_la_{l'}^* + a_l^*a_{l'} - a_l^*a_l - a_{l'}^*a_{l'})\}. \tag{10.113}$$

Первый член здесь описывает энергию основного состояния (10.106), остальные члены представляют собой операторы, явно описывающие передачу спиновых отклонений от одного узла к другому. Это сильно напоминает ситуацию в динамике решетки, где смещение решетки передается от одного узла к другому под действием упругих сил или, как уже отмечалось, аналогично приближению сильной связи для электронных волн. Собственные функции гамильтониана можно найти с помощью того же приема, что и в § 1 гл. 2; подставим следующие выражения для операторов уничтожения и рождения в каждом узле:

$$a_l = N^{-1/2}\sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}e^{i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}}, \quad a_l^* = N^{-1/2}\sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^*e^{-i\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{l}}. \tag{10.114}$$

Эти выражения эквивалентны формуле (2.8); волновые векторы $\mathbf{q}$ удовлетворяют тем же условиям, что и в динамике решетки, а новые операторы $a_{\mathbf{q}}$ и $a_{\mathbf{q}}^*$ удовлетворяют правилам перестановки (10.110).

Подставляя выражения (10.114) в гамильтониан (10.113) и используя тот факт, что $J_{ll'}$ зависит только от $\mathbf{h} = \boldsymbol{l} - \boldsymbol{l}'$ [как в случае (2.6)], находим

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + \sum_{\mathbf{q}}\left\{\sum_{\mathbf{h}} 2SJ(\mathbf{h})(1-e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{h}})\right\}a_{\mathbf{q}}^*a_{\mathbf{q}}, \tag{10.115}$$

где оператор $\mathscr{H}_0$ не зависит от $a_{\mathbf{q}}$, $a_{\mathbf{q}}^*$. Видно, что $\mathscr{H} - \mathscr{H}_0$ есть гамильтониан системы простых гармонических осцилляторов, причем каждому волновому вектору $\mathbf{q}$ соответствует один осциллятор, и энергетические уровни каждого осциллятора суть

$$\mathscr{E}_{\mathbf{q}} = n_{\mathbf{q}}\sum_{\mathbf{h}} 2SJ(\mathbf{h})(1-e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{h}}). \tag{10.116}$$

Другими словами, операторы $a_{\mathbf{q}}$, $a_{\mathbf{q}}^*$ представляют собой операторы уничтожения и рождения для *спиновых волн*, представляющих собой элементарные возбуждения системы. Единицей квантования энергии $\mathbf{q}$-й моды спиновой волны служит величина

$$\hbar\omega_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{h}} 2SJ(\mathbf{h})(1 - e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{h}}). \tag{10.117}$$

По аналогии с фотонами, фононами и плазмонами такое элементарное возбуждение иногда называют *магноном*.

Для простой решетки с взаимодействием только ближайших соседей при малых значениях волнового вектора сумму в формуле (10.117) легко вычислить:

$$\hbar\omega_{\mathbf{q}} \approx 2SJq^2a^2, \tag{10.118}$$

где a — постоянная решетки. Энергия магнона оказывается, таким образом, пропорциональной квадрату его волнового вектора, как и энергия электрона. Поэтому можно определить «эффективную массу» m^*, такую, что

$$\hbar\omega_{\mathbf{q}} \approx \frac{\hbar^2q^2}{2m^*}. \tag{10.119}$$

Для типичного ферромагнетика с температурой Кюри порядка нескольких сотен градусов Кельвина [согласно (10.34), температура Кюри определяет величину J] эффективная масса m^* примерно в 10 раз превышает массу свободного электрона.

Из формы спектра возбуждений вытекает ряд простых следствий. Например, поскольку магноны подчиняются статистике Бозе — Эйнштейна, для вычисления среднего числа заполнения каждой моды можно использовать формулу (2.46):

$$\bar{n}_{\mathbf{q}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/kT} - 1}. \tag{10.120}$$

Считая справедливым соотношение (10.118) и вычисляя полное число магнонов во всех модах, возбужденных при температуре T, мы получаем

$$\bar{n} = \frac{1}{8\pi^3}\int_0^\infty \frac{4\pi q^2\,dq}{\exp(2SJa^2q^2/kT) - 1} = \frac{N}{4\pi^2}\left(\frac{kT}{2SJ}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^x - 1}. \tag{10.121}$$

Но каждый магнон соответствует возбуждению одного спинового отклонения, он уменьшает полный спин системы NS на единицу [это можно проверить с помощью формул (10.112) и (10.114)]. Таким образом, возбуждение $\bar{n}$ квантов уменьшает полный спин на $\bar{n}$, и намагниченность при возрастании температуры должна убывать, согласно формуле

$$M(T) = M(0)\left\{1 - \gamma\left(\frac{kT}{2SJ}\right)^{3/2}\right\}, \tag{10.122}$$

где M (0) — намагниченность насыщения при $T = 0$, а γ — число, которое можно найти, вычислив определенный интеграл в выражении (10.121).

Далее, из формулы (10.118) следует, что магноны должны давать вклад в удельную теплоемкость. Очевидно, что добавление множителя $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ в подынтегральное выражение в формуле (10.121) [ср. (2.49)] приведет к появлению дополнительной степени T при вычислении средней энергии $\overline{\mathcal{E}}$. При дифференцировании (для вычисления теплоемкости) эта дополнительная степень T снимается, и, таким образом, удельная теплоемкость пропорциональна $T^{3/2}$.

Спиновые волны в ферромагнитных средах обладают рядом других интересных свойств. Они могут, например, взаимодействовать с фононами и приводить к неупругому рассеянию нейтронов, подобно упругим волнам в решетке. Общие рассуждения § 8 гл. 2 применимы к этому случаю и дают законы сохранения энергии и квазиимпульса.

С общетеоретической точки зрения содержание настоящего параграфа сводится к доказательству теоремы Блоха (§ 4 гл. 1) для собственных функций спинового гамильтониана (10.100). Последний инвариантен относительно трансляций решетки, так что состояния системы можно классифицировать с помощью волнового вектора, а спектр должен обладать свойствами, установленными в § 5 гл. 2. Тем не менее при сведении гамильтониана к виду (10.113) потребовалось выбросить много членов (возникших главным образом при определении операторов a и a^* через спиновые операторы $\mathbf{S}^+$ и $\mathbf{S}^-$). Эти члены приводят к взаимодействию спиновых волн, вызывая появление следующих членов разложения намагниченности (10.122) по степеням T. Дело в том, что число спиновых отклонений, которые могут быть созданы в одном узле, не превышает $2S$. При высокой концентрации магнонов появляется тенденция превысить этот предел и нарушаются предположения о независимости и возможности суперпозиции. Фактически упорядоченное состояние при этом разрушается, и мы проходим через точку Кюри; вся схема приближенного рассмотрения становится тогда неприменимой.

При выводе спектра ферромагнонов мы исходили из модели Гейзенберга (см. § 4 настоящей главы). Эквивалентные в физическом отношении следствия получаются, однако, и при использовании картины блуждающих электронов (см. § 5 настоящей главы), несмотря на то, что спины их не локализованы в узлах решетки. Действительно, пусть надо получить состояние с детерминантной волновой функцией $\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{q})$, в котором один электрон из состояния $|\mathbf{k}, +\rangle$ переведен в другое состояние $|\mathbf{k}+\mathbf{q}, -\rangle$ с перевернутым спином. Казалось бы, для этого нужна энергия порядка обменной энергии U. Однако фактически электронный

газ представляет собой систему многих частиц, в которой наряду с одночастичными возбуждениями имеются и коллективные колебания (ср. § 7 гл. 5). Для описания спиновой волны составим линейную комбинацию указанных выше детерминантных функций

$$\Psi_{\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \tag{10.123}$$

и выберем коэффициенты $A_{\mathbf{k}}$ так, чтобы $\Psi_{\mathbf{q}}$ приближенно была *собственной функцией полного гамильтониана системы*. Результат по виду точно совпадает с (10.118); энергия обращается в нуль при $q \to 0$. Согласно *теореме Голдстоуна* о влиянии нарушения симметрии, это с необходимостью следует из инвариантности гамильтониана Гейзенберга (10.29) относительно поворотов направления магнитного поля [1]).

Макроскопически это очевидно: в спиновой волне большой длины происходит локальная ферромагнитная поляризация среды без резких переворотов направлений спинов в соседних узлах. Таким образом, магнон представляет собой коллективное возбуждение с сильной пространственной корреляцией электронных спинов. По этой причине результаты общей теории взаимодействия магнонов с нейтронами не зависят от того, считать ли электроны локализованными или блуждающими, поскольку дифракционные явления определяются только двухчастичными пространственными и временны́ми корреляциями (§ 8 гл. 2). Равным образом и спиновые корреляции, содержащиеся в теории антиферромагнетизма, основанной на представлении о волнах спиновой плотности (см. § 7 настоящей главы), дают правильные результаты при исследовании магнитного порядка в кристалле с помощью дифракции нейтронов (§ 6 гл. 2).

§ 12. Основное состояние антиферромагнетика

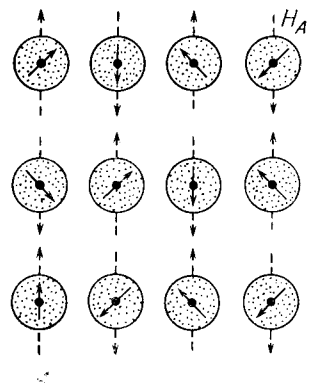
На первый взгляд легко применить метод § 11 настоящей главы и к гейзенберговскому антиферромагнетику. Пусть имеется упорядоченная решетка спинов Изинга; расположение спинов в ней характеризуется переменной σ_l, принимающей значение $+1$ в узле со спином, направленным «вверх», и значение -1 в узле со спином, направленным «вниз». Гамильтониан можно записать почти в том же виде, что и (10.105):

$$\mathscr{H} = -\sum_{ll'} J_{ll'} \left\{ \mathrm{S}_l^z \mathrm{S}_{l'}^z + \frac{1}{2} (\mathrm{S}_l^+ \mathrm{S}_{\bar{l}'} + \mathrm{S}_{\bar{l}} \mathrm{S}_{l'}^+) \right\} -$$

$$-\beta \sum_l (\sigma_l H_A \mathrm{S}_l^z + \mathbf{H} \cdot \mathrm{S}_l). \tag{10.124}$$

[1]) См. также [34].— *Прим. ред.*

Наряду с внешним магнитным полем $\mathbf{H}$ мы включили в это выражение «поле анизотропии» H_A, которое всегда параллельно локальной ориентации упорядоченных спинов (фиг. 196). Так, поле H_A направлено «вверх» в узле со спином «вверх» и «вниз» в узле со спином «вниз». Это поле определяет лишь направление оси квантования z (не обязательно совпадающее с направлением приложенного поля), а в остальном оно произвольно; вскоре будет видно, зачем оно нужно.



Фиг. 196. Оси квантования в антиферромагнитной системе.

Определим теперь локальные операторы уничтожения и рождения через отклонения от упорядоченного «состояния Изинга». В узлах, где $\sigma_l = +1$, определение совпадает с определением (10.109), а в узлах со спином «вниз» мы меняем ролями операторы S_l^+ и S_l^-, поскольку отсчет ведется от состояния l-го иона, описываемого функцией $|-S\rangle_l$. Таким образом, в каждом узле, и со спином «вверх», и со спином «вниз», равенства

$$\begin{aligned} S_l^x &\approx \left(\frac{1}{2}S\right)^{1/2}(a_l + a_l^*), \\ S_l^y &\approx -i\sigma_l\left(\frac{1}{2}S\right)^{1/2}(a_l - a_l^*), \\ S_l^z &\approx \sigma_l\,(S - a_l^* a_l) \end{aligned} \tag{10.125}$$

определяют операторы a_l и a_l^*, которые уничтожают и порождают спиновые отклонения. (Иногда определяют различные операторы на двух разных подрешетках, но, поскольку при $l \neq l'$ операторы a_l и a_l^* коммутируют, это различие сводится к различию в обозначениях.)

Нетрудно подставить выражения (10.125) в гамильтониан (10.124). Первый член есть «энергия Изинга»

$$\mathscr{E}_0 = -\sum_{ll'} J_{ll'}\sigma_l\sigma_{l'}S^2 - N\beta S H_A, \tag{10.126}$$

и его можно опустить. Оставшиеся члены, в которых оставлены произведения до второго порядка по операторам a_l, a_l^*, сложны, однако их легко выписать явно.

Введем теперь новые операторы уничтожения и рождения, $b_{\mathbf{q}}$ и $b^*_{\mathbf{q}}$, с помощью преобразования Фурье типа (10.114). Именно, положим

$$a_l = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot l}, \quad a_l^* = N^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} b^*_{\mathbf{q}} e^{-i\mathbf{q}\cdot l}. \tag{10.127}$$

Оставшуюся после выделения «энергии Изинга» (10.126) часть гамильтониана можно записать в виде

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} \{A_{\mathbf{q}} (b^*_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}} + b^*_{-\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}}) + B_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} b_{-\mathbf{q}} + b^*_{\mathbf{q}} b^*_{-\mathbf{q}})\} + \mathbf{H}\cdot\mathbf{M}, \tag{10.128}$$

где коэффициенты даются выражениями, аналогичными (2.12) или (10.116):

$$\begin{aligned} A_{\mathbf{q}} &= \beta H_A + \sum_{\mathbf{h}} 2SJ(\mathbf{h}) \left\{ \sigma_{\mathbf{h}} - \frac{1}{2} (1 + \sigma_{\mathbf{h}}) \cos \mathbf{q}\cdot\mathbf{h} \right\}, \\ B_{\mathbf{q}} &= -\sum_{\mathbf{h}} SJ(\mathbf{h}) (1 - \sigma_{\mathbf{h}}) \cos \mathbf{q}\cdot\mathbf{h}. \end{aligned} \tag{10.129}$$

Здесь число $\sigma_{\mathbf{h}}$ определяет знак узла $\mathbf{h}$ по отношению к центральному узлу. Можно учесть и случаи, когда $J(\mathbf{h})$ описывает не просто взаимодействие между ближайшими соседями, а более далекое взаимодействие, которое на некоторых расстояниях может даже быть ферромагнитным, надо лишь чтобы числа σ_l правильно описывали основное состояние в модели Изинга.

Внешнее магнитное поле входит в формулу (10.128), будучи умножено на сложный оператор $\mathbf{M}$. Мы не будем пытаться определить его в общем виде. В ряде простых случаев можно показать, что он соответствует моменту, проекция которого на ось z как бы меняет знак в узлах двух подрешеток. Это результат нашего произвольного определения локальных осей квантования в формулах (10.125); мы не будем более останавливаться на этом члене.

Другая особенность нашего «чередующегося» состояния состоит в том, что в формуле (10.128) присутствуют члены, связывающие операторы $b_{\mathbf{q}}$ и $b_{-\mathbf{q}}$. Они возникают при подстановке выражений (10.125) в (10.124) из произведений типа $a_l a_{l'}$, которых нет в случае ферромагнетика [см. (10.113)]. Присутствие «фона» спинов Изинга меняет трансляционную симметрию системы, так что гамильтониан не диагонализуется автоматически при преобразовании Фурье (10.127). По-видимому, следовало бы включить два спина в элементарную ячейку и выполнять преобразование Фурье несколько иначе.

Фактически, однако, задача не более сложна, чем аналогичная задача о диагонализации матрицы взаимодействия (2.13), возникающая при изучении динамики решетки. Введем новые переменные $c_{\mathbf{q}}$, $c_{\mathbf{q}}^*$ с помощью канонического преобразования

$$\begin{aligned} b_{\mathbf{q}} &= c_{\mathbf{q}} \operatorname{ch}\theta_{\mathbf{q}} + c_{-\mathbf{q}}^* \operatorname{sh}\theta_{\mathbf{q}}, \quad b_{\mathbf{q}}^* = c_{\mathbf{q}}^* \operatorname{ch}\theta_{\mathbf{q}} + c_{-\mathbf{q}} \operatorname{sh}\theta_{\mathbf{q}}, \\ b_{-\mathbf{q}} &= c_{\mathbf{q}}^* \operatorname{sh}\theta_{\mathbf{q}} + c_{-\mathbf{q}} \operatorname{ch}\theta_{\mathbf{q}}, \quad b_{-\mathbf{q}}^* = c_{\mathbf{q}} \operatorname{sh}\theta_{\mathbf{q}} + c_{-\mathbf{q}}^* \operatorname{ch}\theta_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \tag{10.130}$$

сохраняющего правила перестановки

$$[c_{\mathbf{q}}, c_{\mathbf{q}}^*] = \operatorname{ch}^2\theta_{\mathbf{q}} - \operatorname{sh}^2\theta_{\mathbf{q}} = 1. \tag{10.131}$$

Параметр $\theta_{\mathbf{q}}$ характеризует вращение на мнимый угол в пространстве этих четырех операторов. Не лишне отметить, что оператор $c_{-\mathbf{q}}^*$ сопряжен с $c_{\mathbf{q}}$; надо изменить направление движения на обратное, если мы хотим рассматривать состояние, физически сопряженное данной волне.

Если подставить выражения (10.130) в правую часть (10.128), то получится совокупность «недиагональных» членов

$$\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{q}} \{2A_{\mathbf{q}} \operatorname{ch}\theta_{\mathbf{q}} \operatorname{sh}\theta_{\mathbf{q}} + B_{\mathbf{q}}(\operatorname{ch}^2\theta_{\mathbf{q}} + \operatorname{sh}^2\theta_{\mathbf{q}})\}(c_{\mathbf{q}}c_{-\mathbf{q}} + c_{\mathbf{q}}^* c_{-\mathbf{q}}^*). \tag{10.132}$$

Для каждого вектора $\mathbf{q}$ можно добиться, чтобы эти члены исчезли, если выбрать $\theta_{\mathbf{q}}$ в соответствии с равенством

$$\frac{B_{\mathbf{q}}}{A_{\mathbf{q}}} = -\frac{2\operatorname{ch}\theta_{\mathbf{q}} \operatorname{sh}\theta_{\mathbf{q}}}{\operatorname{ch}^2\theta_{\mathbf{q}} + \operatorname{sh}^2\theta_{\mathbf{q}}} = -\operatorname{th} 2\theta_{\mathbf{q}}. \tag{10.133}$$

Тогда диагональные члены дают

$$\mathscr{H} = \sum_{\mathbf{q}} \left[(A_{\mathbf{q}}^2 - B_{\mathbf{q}}^2)^{1/2}\left(c_{\mathbf{q}}^* c_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2}\right) - A_{\mathbf{q}}\right]. \tag{10.134}$$

Мы воспользовались здесь правилами перестановки для того, чтобы расположить операторы в указанном порядке. Суммирование проводится теперь по всем значениям $\mathbf{q}$, как положительным, так и отрицательным.

Этот результат очень напоминает формулу (10.115). Собственные функции $|n_{\mathbf{q}}\rangle$ оператора $c_{\mathbf{q}}^* c_{\mathbf{q}}$ соответствуют, скажем, возбуждению $n_{\mathbf{q}}$ квантов данной моды. Энергия *антиферромагнона* в простых случаях равна

$$\hbar\omega_{\mathbf{q}} = (A_{\mathbf{q}}^2 - B_{\mathbf{q}}^2)^{1/2} = \{(\beta H_A - 2zSJ)^2 - (2pSJ\langle\cos qa\rangle)^2\}^{1/2}, \tag{10.135}$$

где величина $\langle\cos qa\rangle$ есть значение $\cos qa$, усредненное по p ближайшим соседям, расположенным на расстоянии a от начала координат и взаимодействующим, по предположению, через обменный интеграл J. Если положить

$$\hbar\omega_A = \beta H_A, \quad \hbar\omega_J = -2pSJ \tag{10.136}$$

(вспоминая, что для антиферромагнетика обменный интеграл J отрицателен), то спектр спиновых волн будет иметь вид

$$\omega_{\mathbf{q}} = \{(\omega_A + \omega_J)^2 - (\omega_J \langle \cos qa \rangle)^2\}^{1/2}. \tag{10.137}$$

Этот результат кажется довольно простым. Пусть, например, $\omega_A \ll \omega_J$. Тогда

$$\omega_{\mathbf{q}} \approx \omega_J \{1 - \langle \cos qa \rangle^2\}^{1/2} \approx \frac{1}{\sqrt{3}} \omega_J qa. \tag{10.138}$$

Частота в этом случае линейно зависит от волнового вектора — точно так же как и для спектра колебаний решетки (2.21). Вклад магнонов в удельную теплоемкость должен быть пропорционален T^3 [(ср. (2.57)].

Попытаемся теперь воспроизвести рассуждения, приведшие нас к формуле (10.122), и подсчитать намагниченность каждой из подрешеток как функцию температуры. Среднее спиновое отклонение, очевидно, равно

$$\langle a_l^* a_l \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \langle b_{\mathbf{q}}^* b_{\mathbf{q}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \langle \mathrm{ch}^2 \theta_{\mathbf{p}} c_{\mathbf{q}}^* c_{\mathbf{q}} + \mathrm{sh}^2 \theta_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}}^* \rangle =$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \left(n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \frac{A_{\mathbf{q}}}{\hbar \omega_{\mathbf{q}}} - \frac{1}{2} \right\} \tag{10.139}$$

[мы использовали здесь преобразования (10.127) и (10.130)]. В этом выражении $n_{\mathbf{q}}$ есть число возбужденных магнонов $\mathbf{q}$-й моды; температурная зависимость его определяется функцией Бозе — Эйнштейна (10.120).

Однако даже при абсолютном нуле среднее спиновое отклонение не обращается в нуль. Полагая $n_{\mathbf{q}} = 0$ в формуле (10.139), мы получаем

$$\langle a_l^* a_l \rangle_{T=0} = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{A_{\mathbf{q}}}{\hbar \omega_{\mathbf{q}}} - 1 \right) \approx \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}} \left\{ \frac{1}{(1 - \langle \cos qa \rangle^2)^{1/2}} - 1 \right\}. \tag{10.140}$$

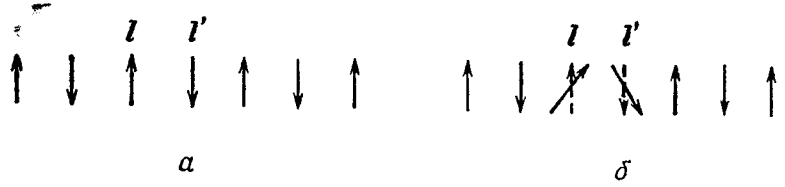
Последнее приближенное равенство справедливо в простом случае (10.138). Сумму в формуле (10.140) можно вычислить. Она ведет себя подобно интегралу

$$\int \frac{1}{q} d\mathbf{q}, \tag{10.141}$$

который сходится лишь тогда, когда $\mathbf{q}$ принадлежит двумерному или трехмерному множеству. Таким образом, мы вновь получили, что в одномерном антиферромагнетике нет устойчивого упорядоченного состояния даже при $T = 0$. Этот результат выходит за рамки утверждения (10.96), согласно которому одномерная

модель Изинга неустойчива относительно тепловых флуктуаций; в случае антиферромагнетика уже флуктуации, связанные с обменом спинов, разрушают упорядоченное основное состояние системы.

Даже в случае двух и трех измерений момент каждой из подрешеток не достигает предполагаемого максимума. Действительно, «чередующееся состояние», определяемое значениями σ_l в (10.125), на самом деле не соответствует собственной функции гамильтониана. В этом можно удостовериться методом, использованным при выводе формулы (10.106); как там отмечалось, член $\mathbf{S}_l^+\mathbf{S}_{\bar{l}}$ приводит к передаче спинового отклонения от одного узла к другому.



Фиг. 197. В антиферромагнитном упорядоченном состоянии (*а*) действие обменного оператора $\mathbf{S}_l^+\mathbf{S}_{\bar{l}'}$ приводит к порождению двух спиновых отклонений (*б*).

В случае антиферромагнетика он создает одновременно спиновые отклонения в двух соседних узлах, так что основное состояние должно содержать примесь всех состояний, которые можно получить из такой и аналогичных конфигураций (фиг. 197).

Тот факт, что в трехмерной системе основное состояние антиферромагнетика не является полностью упорядоченным (при $S = {}^1/_2$ магнитный момент каждой подрешетки достигает, вероятно, 90% максимального магнитного момента), отражается на среднем значении энергии. Как видно из формул (10.126), (10.129) и (10.134), оно равно

$$\langle \mathscr{H} \rangle + \mathscr{E}_0 = \sum_{\mathbf{q}} \left(n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\mathbf{q}} - A_{\mathbf{q}} + \mathscr{E}_0 =$$

$$= -2NpS(S+1)J + \sum_{\mathbf{q}} \left(n_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{\mathbf{q}}. \quad (10.142)$$

Даже при $T = 0$, когда $n_{\mathbf{q}} = 0$, эта средняя энергия превышает диагональное значение, которое получилось бы для «состояния Изинга». Нужно также включить «нулевую энергию» магнонов; она увеличивает энергию основного состояния, которая заключена где-то между

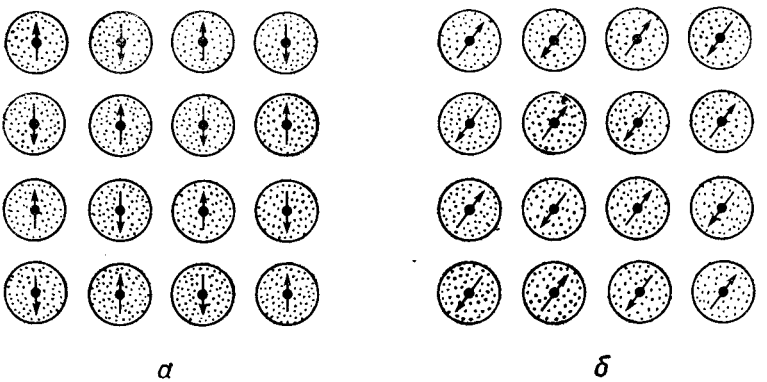
$$-2NpJS(S+1) \quad \text{и} \quad -2NpJS^2.$$

Относительно выражения (10.139) надо заметить еще следующее. Согласно формуле (10.138), $\omega_{\mathbf{q}} = 0$ при $q = 0$, так что вклад этого

члена при расчете среднего спинового отклонения бесконечен. Дабы избежать сингулярности, надо ввести поле анизотропии H_A, при учете которого частота будет стремиться к конечному значению при $q \to 0$:

$$\omega_q \to \sqrt{2\omega_A\omega_J}. \tag{10.143}$$

Дело в том, что в основном состоянии с полным спином 0 рассматриваемая система неустойчива относительно однородного вращения всех спинов, изображенного на фиг. 198. Поле анизотропии требуется для того, чтобы стабилизировать направление квантова-



Фиг. 198. В отсутствие поля анизотропии спины при антиферромагнитном упорядочении (*а*) могут свободно поворачиваться, не меняя энергии системы (*б*).

ния. Это поле может быть очень малым — предел выражения (10.141) может быть конечным при $q = 0$ и в отсутствие поля анизотропии H_A,— но в принципе это поле должно существовать, и практически оно существует.

В действительности частоту (10.143) можно наблюдать как частоту *антиферромагнитного резонанса* системы. Она велика, даже если H_A составляет лишь несколько сотен гаусс, но резонанс можно осуществить, накладывая сильное внешнее магнитное поле.

Легко проверить правила для восприимчивости в случае антиферромагнетика в упорядоченном состоянии. Сверх того, разумеется, неоднократно рассматривались различные эффекты взаимодействия магнонов с фононами и т. д. Однако, по-видимому, наиболее интересная особенность состоит в том, что если использовать выражение (10.139) для расчета поляризации подрешеток

при конечной температуре, то получается выражение, которое ведет себя как

$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{\bar{n}_{\mathbf{q}} A_{\mathbf{q}}}{\hbar\omega_{\mathbf{q}}} \approx \sum_{\mathbf{q}} \frac{kTA_{\mathbf{q}}}{(\hbar\omega_{\mathbf{q}})^2} \sim \int \frac{1}{q^2}\, d\mathbf{q} \qquad (10.144)$$

и логарифмически расходится при $q = 0$ в двумерном случае.

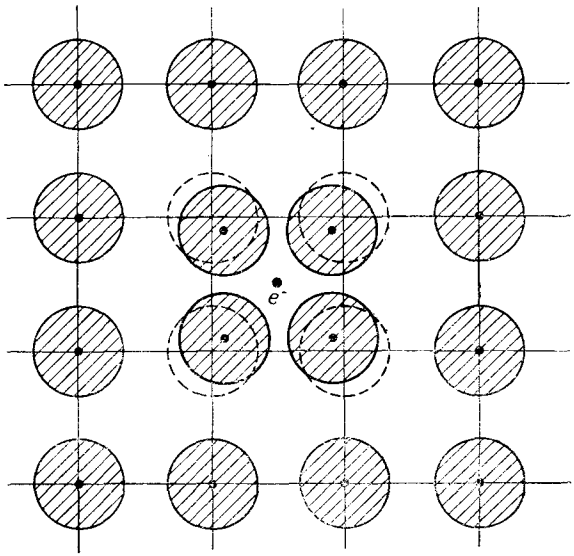
Таким образом, при конечных температурах обменный эффект оказывается достаточным для того, чтобы разрушить упорядоченное антиферромагнитное состояние двумерной модели Изинга; в этом случае результат Онзагера неприменим для реальных спинов (хотя он справедлив для ферромагнетиков). В трех измерениях интеграл (10.144) сходится, так что антиферромагнитное состояние, по всей вероятности, устойчиво — всегда имеется поле анизотропии, возникающее из-за диполь-дипольных членов типа (10.35). Однако это не было строго доказано; лучшим аргументом в пользу справедливости этого утверждения могут служить эксперименты по дифракции нейтронов, упомянутые в § 6 гл. 2. Они явно показывают, что имеются две магнитные подрешетки.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Закон природы — изменяться,
И потому лишь постоянство странно.
Граф Рочестерский

§ 1. Притяжение между электронами

Долгое время сверхпроводимость считалась наиболее необыкновенным и таинственным свойством металлов, однако *теория Бардина, Купера и Шриффера* [1]) объяснила столь многое, что можно сказать, что мы теперь понимаем сверхпроводящее состояние почти так же хорошо, как и «нормальное». Мы не будем здесь

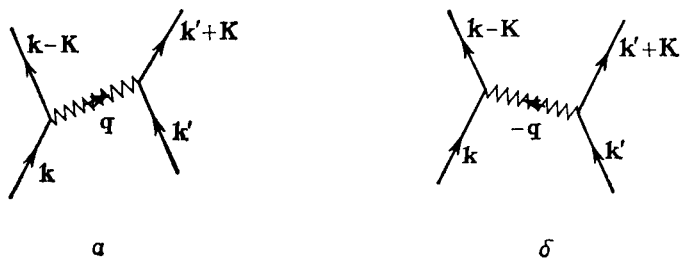


Фиг. 199. Поляризация решетки вблизи электрона.

пытаться охватить целиком эту большую и быстро развивающуюся область; основное внимание мы уделим атомным процессам, приводящим к возникновению очень многих необычных макроскопических явлений (фиг. 199).

[1]) Одновременно и независимо была выполнена работа Н. Н. Боголюбова [15].— *Прим. ред.*

Весь эффект связан с наличием малой силы притяжения между двумя электронами, энергии которых почти равны. Мы обычно считаем, что свободные электроны *отталкивают* друг друга из-за кулоновского взаимодействия, хотя, как показано в § 8 гл. 5, это взаимодействие на больших расстояниях значительно ослабляется за счет эффекта экранирования «другими» электронами. Но в решетке электрон стремится притянуть к себе положительные ионы, так что в окружающей его области плотность решетки несколько больше, чем обычно. Другой электрон, оказывающийся неподалеку, притягивается к этой области, так что кажется, что он притягивается к первому. Двум частицам может оказаться, так сказать выгоднее сидеть рядом в той же самой области сжатия решетки



Фиг. 200. Взаимодействие электронов друг с другом посредством обмена фононами.

Для вычисления этой силы проще всего представить ее как результат испускания «виртуального» фонона одним электроном и поглощения его другим. Рассмотрим процесс, изображенный на фиг. 200, *а*. Электрон в состоянии $\mathbf{k}$ испускает фонон и переходит в состояние $\mathbf{k}-\mathbf{K}$. Электрон в состоянии $\mathbf{k}'$ поглощает этот фонон, переходя в состояние $\mathbf{k}'+\mathbf{K}$. Во втором порядке теории возмущений этот переход характеризуется матричным элементом

$$\langle \mathbf{k}-\mathbf{K}, \mathbf{k}'+\mathbf{K} | V | \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle = \frac{\mathscr{M}_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}-\mathbf{K}} \mathscr{M}^{*}_{\mathbf{k}',\,\mathbf{k}'+\mathbf{K}}}{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}-\mathbf{K}) - \hbar\nu_{\mathbf{q}}}. \qquad (11.1)$$

Здесь $\mathscr{M}_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ — матричный элемент взаимодействия электронов с фононами, как и в § 13 гл. 6. Энергетический знаменатель описывает переход из начального в промежуточное состояние, включающее вновь созданный фонон с энергией $h\nu_{\mathbf{q}}$; для нормальных процессов $\mathbf{q}=\mathbf{K}$, однако можно включить и электрон-фононные процессы переброса.

Есть еще один процесс, дающий вклад в полное рассеяние (см. фиг. 200, *б*). Здесь фонон с волновым вектором — $\mathbf{q}$ испускается электроном в состоянии $\mathbf{k}'$ раньше, чем его поглотит электрон в состоянии $\mathbf{k}$. Этому процессу соответствует матричный элемент

типа (11.1), но с несколько иным знаменателем. Объединяя эти два процесса и считая, что электрон-фононные матричные элементы в основном одинаковы, получаем

$$\langle \mathbf{k}-\mathbf{K},\ \mathbf{k}'+\mathbf{K}\,|\,V\,|\,\mathbf{k},\ \mathbf{k}'\rangle = \frac{|\,\mathscr{M}_{\mathbf{k},\ \mathbf{k}-\mathbf{K}}\,|^2\,2\hbar\nu_{\mathbf{q}}}{\{\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mathscr{E}(\mathbf{k}-\mathbf{K})\}^2-(\hbar\nu_{\mathbf{q}})^2}. \qquad (11.2)$$

Электроны при этом ведут себя так, как если бы между ними имелось прямое взаимодействие, фурье-образ потенциала $V(\mathbf{K})$ которого дается выражением (11.2). Обычно это выражение положительно, но в узком интервале энергий, в котором

$$|\,\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mathscr{E}(\mathbf{k}-\mathbf{K})\,| < \hbar\nu_{\mathbf{q}}, \qquad (11.3)$$

оно отрицательно и соответствует притяжению. В области (11.3) фурье-компоненты потенциала притяжения равны

$$V(\mathbf{K}) \approx -\frac{2\,|\,\mathscr{M}_{\mathbf{k},\ \mathbf{k}-\mathbf{K}}\,|^2}{\hbar\nu_{\mathbf{q}}}. \qquad (11.4)$$

Эта сила, по-видимому, не очень велика. Мы рассматриваем область очень низких температур, так что можно принять, что процессы испускания фононов связаны с нулевыми колебаниями решетки. Из формул (2.109), (6.86) и (6.93) получаем

$$|\,\mathscr{M}_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{K}}\,|^2 = |\,\mathscr{U}(\mathbf{K})\,|^2\,|\,\mathbf{K}\cdot\mathbf{U}_{\mathbf{q}}\,|^2 = |\,\mathscr{U}(\mathbf{K})\,|^2\,\frac{K^2\hbar}{2NM\nu_{\mathbf{q}}}, \qquad (11.5)$$

где $\mathscr{U}(\mathbf{K})$ — фурье-образ экранированного потенциала иона. При наличии только нормальных процессов, в случае когда для скорости звука справедливо выражение (6.84), мы имеем

$$V(\mathbf{K}) \approx -\frac{|\,\mathscr{U}(\mathbf{K})\,|^2\,q^2}{NM\nu_q^2} = -\frac{|\,\mathscr{U}(\mathbf{K})\,|^2}{D_0 s^2} = -\frac{3}{2}\,\frac{|\,\mathscr{U}(\mathbf{K})\,|^2}{NZ\mathscr{E}_F}. \qquad (11.6)$$

Таким образом, эффективное взаимодействие не убывает быстро в области значений $\mathbf{K}$, соответствующей нормальным процессам. Для бóльших значений $\mathbf{K}$ процессы переброса несколько увеличивают $V(\mathbf{K})$, хотя примешивание плоских волн к блоховским функциям электрона, обсуждавшееся в § 13 гл. 6 и § 5 гл. 7, ликвидирует особенность при $\mathbf{K}=\mathbf{g}$. Очевидно, притяжение является короткодействующим — матричные элементы его велики вплоть до максимального значения импульса, передаваемого от одного электрона к другому.

Наряду с этим имеется и обычное кулоновское отталкивание между электронами. Соответствующий матричный элемент, как и в формуле (5.32), равен

$$V_{\mathrm{Coul}}(\mathbf{K}) = \frac{4\pi e^2}{K^2+\lambda^2}, \qquad (11.7)$$

где λ — параметр экранирования, определяемый (5.22) или же каким-нибудь более сложным выражением, как в формуле (5.36). Для оценки рассматриваемого *взаимодействия Фрелиха* возьмем сумму выражений (11.4) и (11.7). Критерий сверхпроводимости заключается в том, чтобы результирующее взаимодействие было отрицательным. Этот критерий не удается представить в какой-либо очень простой форме через электрон-фононное взаимодействие, но имеются указания на то, что существенную роль играет величина «псевдопотенциальной части» $\mathscr{V}'$ (**K**) в формуле Бардина (6.93).

Вышеприведенное рассуждение очень просто; для того чтобы обосновать его должным образом, нужно исследовать различные процессы, дающие вклад в энергию единой системы электронов и фононов, включая перенормировку звука (см. § 11 гл. 6). Следует отметить, что мы имеем дело с электронами, находящимися в очень узком интервале значений энергий (11.3); вне этого интервала решетка движется слишком медленно и не успевает следовать за движением электронов. Но, поскольку наиболее существенный вклад во взаимодействие происходит от довольно больших значений K, соответствующих большим значениям q, этот интервал имеет величину порядка $k\Theta$, где Θ — температура Дебая. Так как сверхпроводимость наблюдается только при очень низких температурах, этот интервал значительно превышает kT — толщину «теплового слоя» на поверхности Ферми. Таким образом, приближение (11.4) оправдано для электронов, которые действительно могут принимать участие в переходе в сверхпроводящее состояние.

§ 2. Куперовские пары

Чтобы оценить величину силы притяжения, возникающей вследствие обмена фононами между электронами, вычислим полную амплитуду рассеяния t, т. е. матричный элемент, квадрат модуля которого дает вероятность процесса, когда электроны из состояний $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ рассеиваются в состояния $\mathbf{k}_1'$ и $\mathbf{k}_2'$. Мы предположим, что эти состояния лежат недалеко от поверхности Ферми и вне ее, как показано на фиг. 201, *а*.

Наиболее очевидный вклад в рассеяние дает прямое взаимодействие V (**K**), определяемое выражением (11.2). Последнее слишком сложно для наших целей. Поэтому мы выделим из него часть, описывающую притяжение, и будем считать ее постоянной. Таким образом, амплитуда рассеяния первого порядка принимается равной

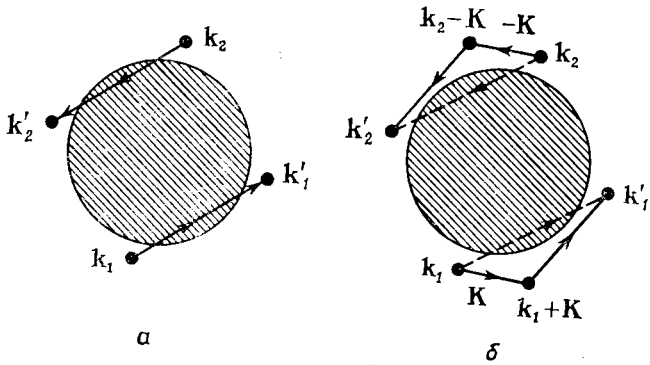
$$t_1 = V(\mathbf{K}) = V, \tag{11.8}$$

где V — отрицательная постоянная, не зависящая от $\mathbf{k}_1'$ и $\mathbf{k}_1$. Однако это выражение для потенциала взаимодействия, дающее

притяжение, справедливо только для электронов с почти одинаковыми энергиями; чтобы ввести в теорию условие (11.3), положим, что потенциал $V(\mathbf{K})$ отличен от нуля, только если выполняется условие

$$|\mathscr{E}(\mathbf{k}_1) - \mathscr{E}(\mathbf{k}_2)| < w, \tag{11.9}$$

где w — постоянная. Из неравенства (11.3) явствует, что постоянная w должна быть порядка $k\Theta$.



Фиг. 201. *а* — прямое рассеяние электронов; *б* — рассеяние, соответствующее члену второго порядка.

Обычно в задачах рассеяния аппроксимация (11.8) оказывается достаточной. Тем не менее в ряд теории возмущений для амплитуды рассеяния будут входить и дальнейшие члены, соответствующие последовательным виртуальным переходам с началом в точке $\mathbf{k}_1$ и концом в точке $\mathbf{k}'_1$. Один из таких членов может быть обусловлен, например, процессом, изображенным на фиг. 201, *б*. Здесь между начальными и конечными состояниями вводится виртуальное состояние, в котором первый электрон, перешедший из состояния $\mathbf{k}_1$, имеет волновой вектор $\mathbf{k}_1+\mathbf{K}$, а второй, перешедший из состояния $\mathbf{k}_2$,— волновой вектор $\mathbf{k}_2 - \mathbf{K}$; затем эти электроны совершают второй переход в состояния $\mathbf{k}'_1$ и $\mathbf{k}'_2$.

Вклад такого процесса в амплитуду рассеяния дается обычной формулой теории возмущений

$$t_2(\mathbf{K}) = \frac{V^2}{\mathscr{E}(\mathbf{k}_1)+\mathscr{E}(\mathbf{k}_2)-\mathscr{E}(\mathbf{k}_1+\mathbf{K})-\mathscr{E}(\mathbf{k}_2-\mathbf{K})}. \tag{11.10}$$

Этот член, однако, отличен от нуля лишь при очень жестких условиях. Промежуточные состояния не должны находиться ниже поверхности Ферми из-за принципа Паули, а разность энергий при каждом переходе не должна превышать w, согласно (11.9). Таким

образом, чтобы выражение (11.10) вообще давало вклад в t_2, надо удовлетворить условиям

$$\mathscr{E}_F < \mathscr{E}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{K}) < \mathscr{E}(\mathbf{k}_1) + w,$$
$$\mathscr{E}_F < \mathscr{E}(\mathbf{k}_2 - \mathbf{K}) < \mathscr{E}(\mathbf{k}_2) + w \qquad (11.11)$$

и т. д. Условия (11.11) аналогичны правилам отбора для виртуальных переходов с перебросом спина в эффекте Кондо (§ 6 гл. 10); числа заполнения различных состояний в членах второго порядка взаимно *не* уничтожаются при учете как прямого, так и обменного процессов.

Эти условия являются настолько жесткими, что обычно мы можем пренебречь величиной t_2. Если, однако, векторы $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ направлены почти в противоположные стороны, то два условия (11.11) сливаются и не накладывают столь сильного ограничения на область значений $\mathbf{K}$, в которой рассеяние возможно. Фактически вклад t_2 в этом случае может стать довольно большим.

Чтобы убедиться в этом, удобно совместить начало отсчета энергии с уровнем Ферми. Введем для каждого состояния величину

$$\xi(\mathbf{k}) \equiv \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}_F \approx \hbar v_F (k - k_F) \qquad (11.12)$$

(последнее равенство справедливо, если k почти равно k_F). Введем также две новые вспомогательные переменные размерности энергии

$$\Delta = \xi(\mathbf{k}_1) + \xi(\mathbf{k}_2), \quad \eta = \hbar v_F \,|\, \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \,|; \qquad (11.13)$$

они характеризуют полную энергию и полный импульс пары электронов.

Чтобы найти член второго порядка теории возмущений, проинтегрируем выражение (11.10) по всем значениям $\mathbf{K}$, удовлетворяющим условиям (11.11). Используя определения (11.12) и (11.13), можно привести результат к более простому виду

$$t_2 = V^2 \int \frac{d\mathbf{K}}{\mathscr{E}(\mathbf{k}_1) + \mathscr{E}(\mathbf{k}_2) - \mathscr{E}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{K}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}_2 - \mathbf{K})} =$$
$$= \frac{2\pi V^2 k_F^2}{8\pi^3 \hbar v_F} \int_0^w d\xi \int_{-1}^{1} \frac{d(\cos\theta)}{\Delta + \eta\cos\theta - 2\xi}. \qquad (11.14)$$

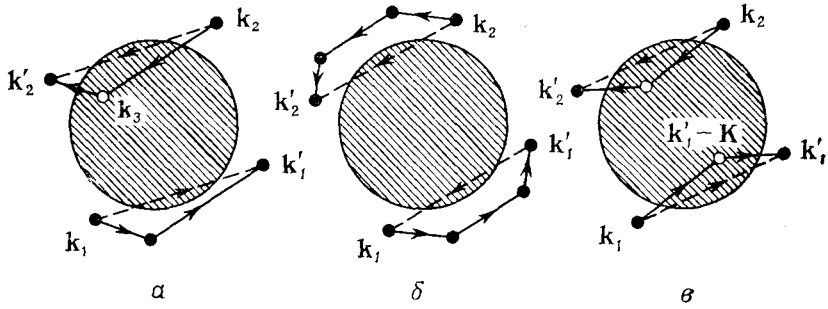
Когда величины Δ и η малы по сравнению с w, в подынтегральном выражении имеется сингулярность, и поэтому интеграл ведет себя логарифмически [(ср. (10.56)]:

$$t_2 \approx -\frac{V^2}{4\pi^2} \frac{k_F^2}{\hbar v_F} \ln \frac{2w}{\max(\Delta, \eta)}. \qquad (11.15)$$

Обычно этот член намного меньше t_1, и им можно пренебречь. Но если окажется, что Δ и η очень малы, то выражение (11.15)

может стать большим и может возникнуть необходимость рассматривать следующие члены ряда теории возмущений для t.

Эти члены могут быть очень сложными, так как теперь надо рассматривать виртуальные процессы типа изображенного на фиг. 202, *а*, при котором электрон, находящийся внутри поверхности Ферми, взаимодействует с одним из электронов пары и образуется дырка, впоследствии заполняемая. Такие процессы, однако, дают намного меньший вклад в сумму ряда теории возмущений. Главные члены соответствуют повторенному процессу, изображен-



Фиг. 202. *а* — процесс, при котором дырка сначала порождается в состоянии $\mathbf{k}_3$, а затем заполняется электроном, переходящим из состояния $\mathbf{k}_2$; *б* — последовательное рассеяние пары; *в* — рассеяние пары с участием дырок.

ному на фиг. 201, *б* — пара вновь рассеивается на себе самой, как показано на фиг. 202, *б*. При каждом таком виртуальном акте рассеяния добавляется множитель типа (11.15), содержащий большой логарифмический интеграл, когда величины Δ и η малы.

Для получения правильного ответа нужно также принять во внимание процессы, при которых пара рассеивается из заполненной области, лежащей внутри поверхности Ферми, а остающуюся пару дырок могут заполнить электроны из состояний $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ (фиг. 202, *в*). Этот процесс дает вклад в t_2, совпадающий с (11.15). Складывая все эти члены, видим, что амплитуда рассеяния должна вести себя как бесконечный ряд

$$t \approx V + \gamma V^2 + \gamma^2 V^3 + \ldots, \tag{11.16}$$

где

$$\gamma = -\frac{1}{2\pi^2}\frac{k_F^2}{\hbar v_F}\ln\frac{2w}{\max(\Delta, \eta)}. \tag{11.17}$$

Ряд (11.16) можно просуммировать:

$$t \approx \frac{V}{1-\gamma V}. \tag{11.18}$$

Таким образом, амплитуда рассеяния ведет себя так, как если бы она имела полюс. Это хорошо известный признак того, что предположение о свободных частицах, рассеивающихся друг на друге, не справедливо, и имеется *связанное состояние* двух электронов. Положим, например, $\eta = 0$, так что $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$. Энергия, при которой расположен полюс, определяется из условия

$$1 = \gamma V = -\frac{V}{2\pi^2}\frac{k_F^2}{v_F}\ln\frac{2w}{\Delta}. \tag{11.19}$$

Другими словами, когда полная энергия пары электронов ниже уровня Ферми на

$$\Delta_0 = 2w\exp\left(-\frac{2\pi^2\hbar v_F}{|V|k_F^2}\right), \tag{11.20}$$

электроны стремятся образовать связанное состояние —«квазимолекулу». Такое состояние называется *куперовской парой*.

Возможность существования таких состояний еще не решает проблемы сверхпроводимости. Действительно, рассуждение показывает, что все электроны в металле стремятся образовать такие пары, в которых связываются электроны в состояниях $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$. В этом газе квазимолекул, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна, может произойти бозе-эйнштейновская конденсация. Но пары неустойчивы; такой подход к описанию сверхпроводящего состояния более эвристичен, чем убедителен.

Наиболее важный результат составляет формула (11.20) для энергии пары. Модель свободных электронов дает

$$\frac{k_F^2}{2\pi^2\hbar v_F} = \frac{1}{2}\mathscr{N}(\mathscr{E}_F) = \frac{3}{4}\frac{ZN}{\mathscr{E}_F} \tag{11.21}$$

[в теории Бардина, Купера и Шриффера эта величина обозначается через $N(0)$ — плотность состояний *для одного направления спина* при энергии, равной энергии Ферми]. Подставляя величину (11.6) в (11.20) и полагая $w \approx k\Theta$, находим

$$\Delta_0 \approx 2k\Theta e^{-2/\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)|V|} \approx 2k\Theta e^{-8\mathscr{E}_F^2/9|\mathscr{U}|^2}. \tag{11.22}$$

Если предположить, что Δ_0 характеризует энергию сверхпроводящего перехода, и положить ее равной kT_c, то окажется, что температура перехода T_c должна лежать где-то между 1/10 и 1/10 000 температуры Дебая в зависимости от величины потенциала взаимодействия электронов с ионами, $|\mathscr{U}|$. Именно это и наблюдается в действительности; теперь понятно, почему T_c так сильно отличается от Θ.

Другое следствие, которое вытекает из всего сказанного, — это *изотопический эффект*. Если предположить, что масса каждого иона M меняется при неизменных силах межатомного взаимодейст-

вия, то можно ожидать, что скорость звука при этом будет меняться как $M^{-1/2}$. Того же надо ожидать и от величины Θ, так что

$$T_c \sim M^{-1/2}. \tag{11.23}$$

Эта закономерность приближенно выполняется во многих случаях.

Далее следует отметить, что куперовские пары связаны сильнее, если электроны наряду с противоположными импульсами имеют и противоположные спины. Это не очевидно из только что приведенного рассуждения, но вытекает из вывода потенциала притяжения (11.2). В рассуждении § 1 настоящей главы предполагалось, что мы имеем дело с различимыми частицами, т. е. с электронами с противоположными спинами. Если бы спины двух электронов были одинаковы, то надо было бы принять во внимание принцип Паули и использовать антисимметризованные волновые функции при вычислении эффективной энергии взаимодействия. Включение «обменных» членов привело бы к ослаблению силы притяжения, так как мы должны запретить электронам находиться в одном и том же состоянии или в одной и той же точке. Синглетное состояние куперовской пары — это наинизшее состояние квазимолекулы.

§ 3. Основное состояние сверхпроводника

Полученный выше результат указывает на две важные особенности сверхпроводящего состояния: его нельзя получить, принимая во внимание лишь конечное число членов ряда теории возмущений, поскольку функция (11.20) не аналитична по V вблизи $V = 0$; в этом состоянии электроны каким-то образом спарены, причем состояние $\mathbf{k}$ связано с состоянием $-\mathbf{k}$. Впервые такое состояние было построено Бардином, Купером и Шриффером [1]). Чтобы найти их решение, мы воспользуемся методом Боголюбова.

Очень удобно вообще избежать рассмотрения свойств волновых функций и сформулировать всю задачу на языке операторов. Нам нужно отразить тот факт, что имеется N электронов, энергия которых в основном кинетическая, что они находятся в состояниях, характеризуемых векторами $\mathbf{k}$ и спиновыми индексами σ, и взаимодействуют друг с другом через потенциал $V(\mathbf{K})$. Определим операторы уничтожения и рождения $b_{\mathbf{k}\sigma}$, $b^*_{\mathbf{k}\sigma}$, которые аналогичны операторам $a_{\mathbf{q}}$, $a^*_{\mathbf{q}}$, определяемым соотношениями (2.129) и (10.109), но относятся в данном случае к фермионам. Это означает, что они должны подчиняться *соотношениям антикоммутации*

$$[b_{\mathbf{k}\sigma},\ b^*_{\mathbf{k}'\sigma'}]_+ \equiv b_{\mathbf{k}\sigma}b^*_{\mathbf{k}'\sigma'} + b^*_{\mathbf{k}'\sigma'}b_{\mathbf{k}\sigma} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{\sigma\sigma'}. \tag{11.24}$$

Вследствие этого определения оператор

$$n_{\mathbf{k}\sigma} = b^*_{\mathbf{k}\sigma}b_{\mathbf{k}\sigma} \tag{11.25}$$

[1]) См. примечание на стр. 418.— *Прим. ред.*

представляет собой оператор числа заполнения состояния $(\mathbf{k}, \sigma)$, и собственные значения его равны 0 и 1 в соответствии с принципом Паули. Когда $\mathbf{k}$ не совпадает с $\mathbf{k}'$ (или σ с σ') в формуле (11.24), антикоммутатор отражает принцип антисимметрии, согласно которому перестановка индексов двух состояний меняет знак волновой функции на обратный.

Гамильтониан рассматриваемой системы можно записать в виде

$$\mathscr{H} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k})\, b^*_{\mathbf{k}\sigma} b_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2,\ \mathbf{K}} V(\mathbf{K})\, b^*_{\mathbf{k}_2-\mathbf{K},\downarrow} b^*_{\mathbf{k}_1+\mathbf{K},\uparrow} b_{\mathbf{k}_1,\uparrow} b_{\mathbf{k}_2,\downarrow}. \qquad (11.26)$$

Первый член здесь представляет собой кинетическую энергию электронов, отсчитываемую, как и в формуле (11.12), от уровня Ферми. Часто удобно считать, что уровень Ферми может изменяться, т. е. что полное число электронов n не фиксировано, и ввести химический потенциал ζ электронного газа, переписав первый член следующим образом:

$$\mathscr{H}_0 = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \xi(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \zeta\} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \mathscr{E}(\mathbf{k}) - n\zeta. \qquad (11.27)$$

Второй член в формуле (11.26) описывает рассеяние, связанное со взаимодействием (11.2), которое «уничтожает» электроны в состояниях $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ и «вновь порождает» их в состояниях $\mathbf{k}_1 + \mathbf{K}$ и $\mathbf{k}_2 - \mathbf{K}$; соответствующий матричный элемент равен $V(\mathbf{K})$. Мы считаем здесь, что взаимодействуют только электроны с противоположными спинами.

Метод Боголюбова основан на каноническом преобразовании операторов $b_{\mathbf{k}\sigma}$ и $b^*_{\mathbf{k}\sigma}$ к новым операторам уничтожения и рождения, подчиняющимся тем же соотношениям антикоммутации. В частности, новые операторы должны обнаруживать некоторые свойства спаривания — они должны связывать состояние $(\mathbf{k}, \uparrow)$ с состоянием $(-\mathbf{k}, \downarrow)$ в соответствии с эффектом Купера.

Для простоты опустим спиновые индексы и положим

$$\begin{aligned} \beta^*_{\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}} b^*_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}}, \qquad \beta_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} b^*_{-\mathbf{k}}, \\ \beta^*_{-\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}} b^*_{-\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}, \qquad \beta_{-\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} b_{-\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} b^*_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \qquad (11.28)$$

Операторы $\beta_{\mathbf{k}}$, $\beta^*_{\mathbf{k}}$ будут подчиняться соотношениям антикоммутации, соответствующим фермионам, если

$$u^2_{\mathbf{k}} + v^2_{\mathbf{k}} = 1. \qquad (11.29)$$

В сущности это преобразование аналогично формулам (10.130) для спиновых волн в антиферромагнетике. Разница состоит лишь в том, что теперь мы имеем дело с «действительным вращением» в пространстве $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$, так что выражения

$$u_{\mathbf{k}} = \cos\theta_{\mathbf{k}}, \quad v_{\mathbf{k}} = \sin\theta_{\mathbf{k}} \qquad (11.30)$$

удовлетворяют условию (11.29). Это связано с тем, что мы рассматриваем сейчас не бозоны, а фермионы.

Если разрешить соотношения (11.28) относительно исходных операторов и подставить выражения для них в гамильтониан (11.26), то получим совокупность членов, содержащих различные произведения новых операторов $\beta_{\mathbf{k}}$, $\beta_{\mathbf{k}}^*$. Когда какой-либо из этих членов содержит оператор уничтожения $\beta_{\mathbf{k}}$, мы можем воспользоваться соотношениями антикоммутации и передвинуть его направо, например

$$\beta_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}'}^* = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} - \beta_{\mathbf{k}'}^*\beta_{\mathbf{k}}. \tag{11.31}$$

Пусть наше сверхпроводящее состояние представляет собой «вакуум», $|0\rangle$, для этих новых операторов. По определению, в вакууме нет объектов, которые могут быть уничтожены, поэтому

$$\beta_{\mathbf{k}}\,|0\rangle = 0 \tag{11.32}$$

для всех $\mathbf{k}$. Такие члены в гамильтониане не дают вклада в энергию основного состояния, волновая функция которого $|0\rangle$, следовательно, есть собственная функция всей этой части гамильтониана $\mathscr{H}$.

Остаются, однако, члены, которые нельзя исключить таким путем — они содержат только операторы рождения $\beta_{\mathbf{k}}^*$. Эти члены возникают из части гамильтониана (11.26), соответствующей кинетической энергии, а также при свертывании членов взаимодействия, когда, например, векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ в (11.31) оказываются равными. Таким образом, гамильтониан можно записать в виде

$$\mathscr{H} = 2\sum_{\mathbf{k}} \xi(\mathbf{k})\, v_{\mathbf{k}}^2 + \sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{K}} V(\mathbf{K})\, u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} + \\ + \sum_{\mathbf{k}} \left\{2\xi(\mathbf{k})\, u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) \sum_{\mathbf{K}} V(\mathbf{K})\, u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}\right\} \beta_{\mathbf{k}}^* \beta_{-\mathbf{k}}^*. \tag{11.33}$$

Первые две суммы здесь дадут энергию основного состояния, если только мы сможем исключить операторы рождения в последней сумме.

Эта задача очень похожа на проблему исключения «недиагональных» членов (10.132), и мы воспользуемся тем же приемом, что и раньше. Выберем коэффициенты преобразования $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$ так, чтобы каждый из «опасных» членов исчез, т. е. положим

$$2\xi(\mathbf{k})\, u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} + (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) \sum_{\mathbf{K}} V(\mathbf{K})\, u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} = 0. \tag{11.34}$$

В общем случае это есть сложное интегральное уравнение для неизвестных функций $u_{\mathbf{k}}$ и $v_{\mathbf{k}}$, связанных также условием (11.29). Введем теперь предположения (11.8) и (11.9), приближенно считая потенциал притяжения $V(\mathbf{K})$ постоянным и равным V внутри интер-

вала энергий $\pm w$ и равным нулю вне его. Будем рассматривать сумму по $\mathbf{K}$ в уравнении (11.34) как параметр

$$\Delta_0 = -V \sum_{-w}^{w} u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} v_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} \tag{11.35}$$

и решим систему уравнений (11.34) и (11.29). Результат гласит:

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{\xi(\mathbf{k})}{\sqrt{\Delta_0^2 + \xi^2(\mathbf{k})}}\right], \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2}\left[1 - \frac{\xi(\mathbf{k})}{\sqrt{\Delta_0^2 + \xi^2(\mathbf{k})}}\right]. \tag{11.36}$$

Подставляя это в выражение (11.35) и интегрируя по ξ в области вблизи поверхности Ферми, получаем

$$1 = -\frac{1}{2} V \sum_{-w}^{w} \{\Delta_0^2 + \xi^2(\mathbf{k})\}^{-1/2} = -\frac{1}{2} \mathscr{N}(\mathscr{E}_F) V \ln \frac{2w}{\Delta_0} \tag{11.37}$$

(следует помнить, что нужно учитывать только одно направление спина). Это точно совпадает с равенством (11.19). Параметр Δ_0 есть не что иное, как энергия связи куперовской пары, даваемая выражениями (11.20) или (11.22).

Теперь можно подставить этот результат в оставшуюся часть гамильтониана (11.33), из которого исключены все операторы. Мы получаем

$$\mathscr{E}_0 = 2 \sum_{\xi<0} \xi(\mathbf{k}) - \frac{1}{2} \Delta_0^2 \sum_{\mathbf{k}} \{\Delta_0^2 + \xi^2(\mathbf{k})\}^{-1/2}. \tag{11.38}$$

Итак, функция $|0\rangle$ есть собственная функция гамильтониана $\mathscr{H}$, но энергия, которая ей соответствует, меньше энергии сферы Ферми, заполненной электронами; последняя величина давалась бы просто суммой функций $\xi(\mathbf{k})$ для заполненных состояний, как в формуле (11.27). Можно также показать, что эта энергия минимальна относительно вариации среднего числа электронов n, как это и требуется соотношением (11.27).

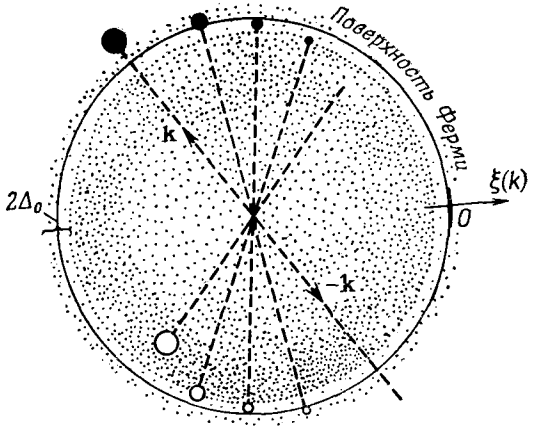
§ 4. Квазичастицы и энергетическая щель

Какова природа сверхпроводящего состояния $|0\rangle$? По определению, это «вакуум» операторов $\beta_{\mathbf{k}}^*$, $\beta_{\mathbf{k}}$. Последние могут порождать и уничтожать возбуждения вакуума точно так же, как исходные операторы $b_{\mathbf{k}}^*$ и $b_{\mathbf{k}}$ могут «порождать» и «уничтожать» электроны. Что же это будут за возбуждения? Согласно определению (11.28), оператор $\beta_{\mathbf{k}}^*$ «порождает» электрон в состоянии $\mathbf{k}$ с амплитудой $u_{\mathbf{k}}$ и одновременно «уничтожает» электрон в состоянии $-\mathbf{k}$ с амплитудой $v_{\mathbf{k}}$.

Коэффициенты $u_{\mathbf{k}}$ и $v_{\mathbf{k}}$ даются выражениями (11.36). Пусть состояние $\mathbf{k}$ находится значительно выше поверхности Ферми,

так что $\xi(\mathbf{k}) \gg \Delta_0$. Тогда $u_{\mathbf{k}}^2 \approx 1$ и $v_{\mathbf{k}}^2 \approx 0$; возбуждение будет похоже на обычный электрон. Когда мы приближаемся к уровню Ферми, $\xi(\mathbf{k})$ стремится к нулю и коэффициент при операторе $b_{\mathbf{k}}^*$ уменьшается, тогда как коэффициент при операторе $b_{-\mathbf{k}}$ возрастает. Когда величина $\xi(\mathbf{k})$ становится отрицательной, $v_{\mathbf{k}}^2$ превосходит $^1/_2$; когда же мы опускаемся значительно ниже уровня Ферми, $v_{\mathbf{k}}^2 \approx 1$ и $u_{\mathbf{k}}^2 \approx 0$. Возбуждение соответствует теперь «уничтожению» электрона в состоянии $-\mathbf{k}$, т. е. оно представляет собой «дырку» в области состояний, заполненных в отсутствие возбуждений.

В сверхпроводящем состоянии возбуждениями являются, таким образом, особые *квазичастицы*, которые превращаются из «электронов» в «дырки» при прохождении через уровень Ферми



Фиг. 203. Квазичастицы.

(фиг. 203). В интервале энергий порядка Δ_0 вблизи уровня Ферми каждая квазичастица представляет собой «смесь» электрона в состоянии $\mathbf{k}$ и дырки в состоянии $-\mathbf{k}$. Куперовские пары, как таковые, уже более не появляются, но корреляция между электронами с противоположными импульсами (и, разумеется, с противоположными спинами) очевидна. По существу, мы утверждаем, что должно существовать соотношение между фазами волновых функций в спаренных состояниях.

Можно также вычислить энергию возбуждения. Для этой цели надо найти коэффициент в членах, содержащих оператор

$$n_{\mathbf{k}}' = \beta_{\mathbf{k}}^* \beta_{\mathbf{k}} \tag{11.39}$$

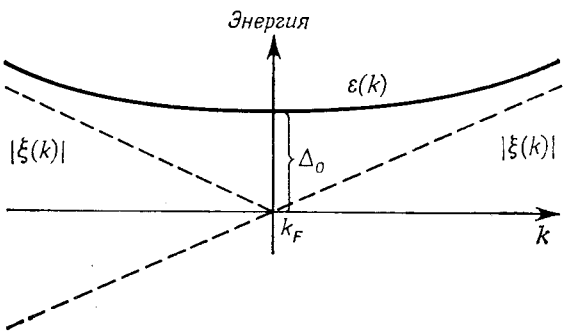
в выражении (11.26), так как именно этот оператор определяет число возбужденных квазичастиц данной моды. В результате для

упрощенного взаимодействия, используя соотношения (11.35) и (11.36), мы получаем

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \xi(\mathbf{k})(u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) - 2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{K}} V(\mathbf{K})\, u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{K}} =$$

$$= \sqrt{\Delta_0^2 + \xi^2(\mathbf{k})}. \quad (11.40)$$

Этот результат очень важен, поскольку из него следует наличие *энергетической щели* величины Δ_0 над основным состоянием сверхпроводника (фиг. 204). Если $\xi(\mathbf{k}) \gg \Delta_0$, то $\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \xi(\mathbf{k})$ — энергия квазичастицы равна энергии возбуждения обычного электрона



Фиг. 204. Энергия квазичастиц.

над уровнем Ферми. Но когда вектор $\mathbf{k}$ приближается к поверхности Ферми, где $\xi(\mathbf{k})$ равно нулю, энергия квазичастицы стремится к постоянной величине Δ_0. При дальнейшем убывании $\mathbf{k}$ энергия $\varepsilon(\mathbf{k})$ снова возрастает и в конце концов становится почти равной $|\xi(\mathbf{k})|$. Это есть как раз энергия, требующаяся для того, чтобы удалить электрон из состояния с отрицательной энергией $\xi(\mathbf{k})$ — что и следовало ожидать в свете нашей интерпретации операторов квазичастиц.

Сверхпроводящее состояние, таким образом, есть «конденсированное» состояние в том смысле, что для создания возбужденного состояния всей системы требуется конечная энергия Δ_0. В некоторых отношениях ситуация немного напоминает полупроводник, где также требуется преодолеть энергетическую щель для того, чтобы забросить электрон в зону проводимости. Эта аналогия помогает грубо объяснить некоторые особые свойства сверхпроводников, например поглощение электромагнитного излучения (ср. § 5 гл. 8) и туннельный эффект (§ 8 гл. 6).

§ 5. Температурная зависимость энергетической щели

Основное состояние реализуется лишь при $T = 0$. При конечной температуре будут возбуждаться квазичастицы, распределение которых дается обычной функцией Ферми — Дирака

$$f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{k})/kT} + 1}. \tag{11.41}$$

В нормальном состоянии такие возбуждения, расположенные над уровнем Ферми или под ним, независимы друг от друга. В сверхпроводящем состоянии они будут взаимодействовать друг с другом, стремясь уничтожить энергетическую щель.

Пусть мы имеем дело с состоянием $|\, f_{\mathbf{k}}\rangle$, среднее число квазичастиц с импульсом $\mathbf{k}$ в котором дается функцией (11.41). Результат действия оператора уничтожения $\beta_{\mathbf{k}}$ на это состояние не равен нулю. В среднем можно заменить оператор (11.25) на

$$\beta^*_{\mathbf{k}}\beta_{\mathbf{k}}\,|\, f_{\mathbf{k}}\rangle = f_{\mathbf{k}}\,|\, f_{\mathbf{k}}\rangle. \tag{11.42}$$

Приведение к диагональному виду гамильтониана, действующего на функцию $|\, 0\rangle$, основывалось на свойстве (11.32). Если мы теперь попытаемся провести диагонализацию для состояния $|\, f_{\mathbf{k}}\rangle$, то при установлении стандартного порядка в произведениях операторов с помощью соотношения (11.31) в гамильтониане (11.33) возникнут дополнительные члены, содержащие «опасные» произведения $\beta^*_{\mathbf{k}}\beta^*_{-\mathbf{k}}$. Чтобы исключить эти слагаемые, приводящие к порождению пар, нужно изменить условие (11.34):

$$2\xi(\mathbf{k})\, u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} + (u^2_{\mathbf{k}} - v^2_{\mathbf{k}}) \sum_{\mathbf{K}} V(\mathbf{K})\, u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}(1 - 2f_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}) = 0 \tag{11.43}$$

(здесь учтены два возможных спиновых состояния, связанных с каждым значением $\mathbf{k}$).

Это интегральное уравнение можно решить для упрощенного взаимодействия V, заменяя Δ_0 в формулах (11.35) и (11.36) на

$$\Delta = -V \sum_{-w}^{w} u_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}\,(1 - 2f_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}). \tag{11.44}$$

Вместо (11.37), используя функцию (11.41), мы получаем тогда

$$1 = -\frac{1}{2}V \sum_{-w}^{w} \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{k})} \operatorname{th}\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{2kT} = -\frac{1}{2}\mathscr{N}(\mathscr{E}_F)\, V \int_{-w}^{w} \frac{1}{\varepsilon} \operatorname{th}\frac{\varepsilon}{2kT}\, d\xi, \tag{11.45}$$

где, как и прежде, ε есть энергия возбуждения:

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \sqrt{\Delta^2 + \xi^2(\mathbf{k})}. \tag{11.46}$$

Два уравнения (11.45) и (11.46) неявным образом определяют соотношение между Δ и T (фиг. 205). Это соотношение весьма

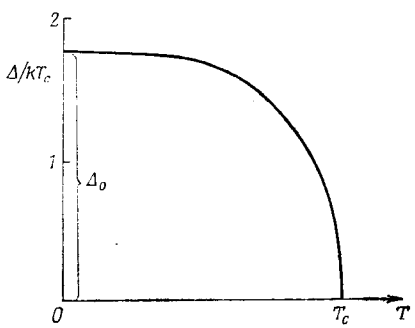
громоздко, но главная особенность его состоит в том, что при увеличении T величина Δ убывает от значения Δ_0 при $T = 0$. Другими словами, величина энергетической щели Δ убывает при возрастании температуры и обращается в нуль при строго определенной температуре T_c, где, согласно (11.46), $\varepsilon(\mathbf{k}) = |\xi(\mathbf{k})|$. Таким образом, температуру T_c можно найти из уравнения

$$\frac{2}{\mathcal{N}(\mathcal{E}_F)V} = 2\int_0^w \frac{1}{\varepsilon}\,\mathrm{th}\left(\frac{\varepsilon}{2kT_c}\right)d\varepsilon. \qquad (11.47)$$

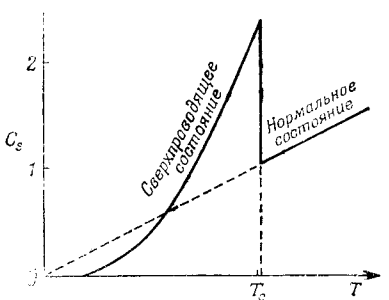
Вводя Δ_0, величину энергетической щели при $T = 0$, мы получаем отсюда

$$\Delta_0 \approx 1{,}76kT_c. \qquad (11.48)$$

Тем самым получено подтверждение качественных соображений § 2 настоящей главы, где критическая температура T_c оценивалась из энергии связи куперовской пары.



Фиг. 205. Изменение ширины энергетической щели с температурой.



Фиг. 206. Сравнение удельной теплоемкости сверхпроводника с электронной удельной теплоемкостью нормального металла.

Выше температуры T_c уравнения не имеют решений. При температурах ниже критической, но близких к ней, величина энергетической щели резко возрастает от нуля по закону

$$\Delta(T) \approx 3{,}2kT_c\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^{1/2}. \qquad (11.49)$$

В этом можно убедиться, отыскивая приближенное решение уравнений (11.45) и (11.46) в окрестности решения (11.47). При более низких температурах щель возрастает медленнее и почти перестает меняться, приблизившись к Δ_0 примерно при температуре $T \sim {}^1/_2T_c$.

Более тщательный расчет энергии системы квазичастиц с учетом температурного изменения энергетической щели позволяет найти выражение для удельной темплоемкости. При температуре перехода имеется скачок теплоемкости, величина которого равна

$$C_{es} = 1{,}43\gamma T_c, \tag{11.50}$$

где γ совпадает с коэффициентом в формуле (4.46) для электронной удельной теплоемкости в нормальном состоянии (фиг. 206). При более низких температурах теплоемкость в основном определяется наличием энергетической щели, но простая формула

$$C_{es} \approx e^{-\Delta(T)/T} \tag{11.51}$$

становится применимой лишь тогда, когда Δ приближается к предельному значению Δ_0.

§ 6. Незатухающие токи

Наиболее поразительная черта сверхпроводящего состояния заключается в том, что при протекании электрического тока в металле кажется, что сопротивление отсутствует полностью. Чтобы понять это в рамках теории Бардина, Купера и Шриффера, заметим, что энергетическая щель не связана с решеткой — ее положение в обратном пространстве не «привязано» к границам зоны Бриллюэна, как в полупроводниках, — она просто расположена на уровне Ферми. Проведенное выше рассуждение не связано существенным образом со сферической формой поверхности Ферми, оно должно быть справедливым и для поверхности Ферми произвольной формы.

Как показано в § 2 гл. 7, электрическое поле смещает распределение Ферми на некоторый постоянный вектор по отношению к обратной решетке. Ток $\mathbf{J}$ соответствует смещению сферы свободных электронов на

$$\delta\mathbf{k} = \frac{m}{ne\hbar}\mathbf{J}. \tag{11.52}$$

Энергетическая щель не препятствует этому сдвигу; она перемещается вместе с поверхностью Ферми в новое положение (см. фиг. 207).

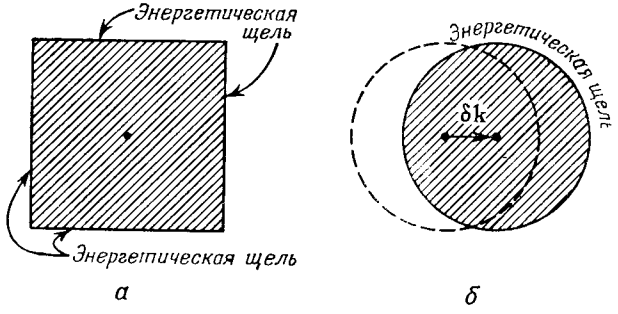
Чтобы описать состояние, отвечающее наличию тока, на языке теории Бардина, Купера и Шриффера, мы просто предположим, что центр тяжести каждой электронной пары сместился на величину $\delta\mathbf{k}$. При введении квазичастичных операторов $\beta_{\mathbf{k}}$, $\beta^*_{\mathbf{k}}$, согласно формулам (11.28), мы связываем теперь состояние $(\mathbf{k} + \delta\mathbf{k}, \uparrow)$ с состоянием $(-\mathbf{k} + \delta\mathbf{k}, \downarrow)$; в остальном ход рассуждений остается тем же самым.

Единственное, что следует отметить,—это возрастание полной кинетической энергии электронов на величину

$$\delta\mathscr{E} \approx \frac{\hbar^2 (\delta k)^2}{2m} \tag{11.53}$$

на электрон. Если $\delta\mathscr{E}$ превысит энергию связи сверхпроводящего состояния (11.38), то нельзя ожидать, что система останется конденсированной. Это накладывает ограничение на ток, который может протекать.

Наиболее важное свойство токонесущего состояния состоит, однако, в том, что после того, как оно установилось, его нелегко разрушить. Процессы, приводящие к сопротивлению нормаль-



Фиг. 207. *а* — в полупроводнике энергетическая щель «привязана» к зоне Бриллюэна; *б* — в сверхпроводнике энергетическая щель переносится вместе с поверхностью Ферми.

ному току и рассматривавшиеся в § 5 гл. 7, представляют собой «одноэлектронные» переходы, в которых отдельная частица, взаимодействуя с фононом или примесью, переходит с одной стороны поверхности Ферми на другую. В сверхпроводящем состоянии такой процесс может идти, только если он сопровождается порождением квазичастиц; скажем, в состоянии $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, где раньше находился электрон, порождается дырка, а сам электрон появляется в состоянии $-\mathbf{k} + \mathbf{q}$. Для такого процесса требуется энергия Δ, которую один фонон не может поставить. Чтобы уменьшить ток до нуля, требуется каким-то образом замедлить все электроны одновременно, плавно возвратив поверхность Ферми к началу координат. Не существует простого механизма, который мог бы обусловить столь маловероятный процесс. Поэтому в кольце из сверхпроводящего материала круговой ток, однажды установившись, может сохраняться, не затухая, почти до бесконечности.

Казалось бы, теория Бардина, Купера и Шриффера критически связана с представлением о существовании хорошо определен-

ных блоховских состояний $|\mathbf{k}, \uparrow\rangle$ и $|-\mathbf{k}, \downarrow\rangle$. Тем не менее сверхпроводимость часто наблюдается и в очень разупорядоченных и «грязных» сплавах, в которых длина свободного пробега электрона, определяющая обычную проводимость, была бы слишком мала для того, чтобы считать вектор $\mathbf{k}$ хорошим квантовым числом. Причина этого состоит в том, что сверхпроводящее «спаривание» может происходить между любыми двумя состояниями, связанными друг с другом *инверсией времени* (§ 11 гл. 3). Электрон должен лишь иметь возможность после переворота спина пройти через материал в обратном направлении по тому же самому пути, каким бы хаотичным и трудным он ни был. В таких условиях теория взаимодействия Фрелиха может оказаться очень сложной. Однако коль скоро собственные состояния системы можно характеризовать парами, связанными инверсией времени, а уровень Ферми лежит в области большой плотности состояний, принципиальных возражений против существования макроскопической сверхпроводящей конденсированной фазы нет. По той же причине новая интерпретация почти независимых электронных состояний как квазичастичных возбуждений в системе многих тел (§ 8 гл. 5) не препятствует применению теории Бардина, Купера и Шриффера.

Если, однако, материал содержит внутренние магнитные поля, как в ферромагнетике, то предположение о симметрии относительно инверсии времени нарушается (§ 3 гл. 9). Действительно, рассматривая мысленный процесс обратного движения отдельного электрона вдоль его траектории, мы не вправе считать, что изменяются и направления этих полей. Таким образом, даже весьма малой концентрации магнитных примесей (§ 6 гл. 10) оказывается уже достаточно для уничтожения сверхпроводимости. При несколько меньшей концентрации примесей может наблюдаться состояние, известное под названием *бесщелевой сверхпроводимости*. Это — состояние со сверхпроводящими свойствами и макроскопически упорядоченное (см. § 9 настоящей главы), но без щели (11.40) в энергетическом спектре квазичастиц.

§ 7. Уравнение Лондонов

Во внешнем магнитном поле сверхпроводник ведет себя особым образом. Частично это поведение, казалось бы, можно понять, рассматривая его как следствие бесконечной проводимости. Внутри сверхпроводника нельзя создать магнитное поле, так как при возникновении магнитного поля на поверхности образца индуцируются незатухающие токи, экранирующие внутреннюю его часть. Это объяснение, однако, справедливо не для всех явлений.

Рассмотрим токи, индуцируемые магнитным полем с векторпотенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Согласно формуле (10.3), при этом меняется

оператор кинетической энергии; в состоянии $\psi(\mathbf{r})$ средняя величина этого изменения равна

$$\psi^*\left\{\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\nabla-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2-\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\right)\right\}\psi=-\frac{1}{c}\mathbf{J}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{A}(\mathbf{r}). \quad (11.54)$$

Мы приравняли здесь локальную «плотность кинетической энергии» к классической плотности энергии, связанной с током, плотность которого есть $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ и который течет в поле с вектор-потенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Таким образом, плотность тока равна производной выражения (11.54) по $\mathbf{A}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r})=\frac{e\hbar}{2m}\frac{1}{i}(\psi^*\nabla\psi-\psi\nabla\psi^*)-\frac{e^2}{mc}\psi^*\psi\mathbf{A}. \quad (11.55)$$

Первый член здесь представляет собой хорошо известное выражение для плотности тока в отсутствие магнитного поля.

В обычном металле в статическом поле вклады этих двух членов почти уничтожают друг друга, так что остается слабый диамагнетизм (ср. § 1 гл. 10). В сверхпроводнике, однако, состояния, описываемые «волновой функцией» ψ (они будут более детально рассмотрены в § 9 настоящей главы), обладают некоторой «жесткостью». Пусть, например, наложение внешнего магнитного поля вообще не меняет волновую функцию, так что она остается равной своему значению ψ_0 в отсутствие поля. Тогда можно с уверенностью сказать, что

$$\mathbf{J}_0(\mathbf{r})=\frac{e\hbar}{2mi}(\psi_0^*\nabla\psi_0-\psi_0\nabla\psi_0^*)=0. \quad (11.56)$$

Таким образом, в сверхпроводнике остается лишь второй член

$$\mathbf{J}(\mathbf{r})=-\frac{e^2}{mc}\psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})\mathbf{A}(\mathbf{r})=-\frac{e^2n}{mc}\mathbf{A}(\mathbf{r}), \quad (11.57)$$

где n — локальная плотность электронов.

Последняя формула, в которую уже не входит гипотетическая «волновая функция», известна под названием *уравнения Лондонов*; оно позволяет далеко продвинуться в объяснении многих свойств сверхпроводников. Мы знаем, например, что проводимость бесконечна, так что внутри образца нет электрического поля. Статическое магнитное поле связано с током $\mathbf{J}$ через уравнение Максвелла

$$\nabla\times\mathbf{H}=\frac{4\pi}{c}\mathbf{J}. \quad (11.58)$$

Уравнение (11.57) можно переписать в виде

$$\mathbf{H}=[\nabla\times\mathbf{A}]=-\frac{mc}{e^2n}[\nabla\times\mathbf{J}]. \quad (11.59)$$

Комбинируя равенства (11.58) и (11.59), мы получаем

$$\nabla^2\mathbf{H}=\frac{1}{\lambda^2}\mathbf{H},\quad \nabla^2\mathbf{J}=\frac{1}{\lambda^2}\mathbf{J}, \tag{11.60}$$

где

$$\lambda=\sqrt{\frac{mc^2}{4\pi ne^2}}. \tag{11.61}$$

В случае когда непосредственно у поверхности сверхпроводника магнитное поле параллельно ей и равно $\mathbf{H}_0$, решение уравнений (11.60) имеет вид

$$\mathbf{H}=\mathbf{H}_0e^{-z/\lambda}, \tag{11.62}$$

где z — расстояние от поверхности в глубь образца. Таким образом, поле быстро спадает и проникает только на расстояние λ, называемое *глубиной проникновения*, величина которой порядка $5\cdot10^{-6}$ *см*.

Этот результат не зависит от способа создания поля. Он имеет место для образца, который охлаждается в магнитном поле, начиная с температур, близких к температуре перехода. Когда металл становится сверхпроводящим, магнитное поле выталкивается из образца. Это *эффект Мейсснера*, который нельзя объяснить просто на основе бесконечной проводимости.

Тот факт, что сверхпроводящее состояние связано с возможностью инверсии времени и «идеально диамагнитно», наводит на мысль, что достаточно сильное магнитное поле может его изменить. И действительно, объемная сверхпроводимость во многих металлах пропадает при наложении магнитного поля, превышающего некоторое критическое значение H_c. Для сверхпроводников I рода это значение можно рассчитать термодинамически, зная кривую удельной теплоемкости. Энергия поля $H_c^2/8\pi$ в критической точке должна быть равна разности *свободных энергий* в сверхпроводящем и нормальном состояниях. Будем, например, считать, что удельная теплоемкость сверхпроводящего состояния пропорциональна T^3, а в нормальном состоянии определяется электронной удельной теплоемкостью γT. Тогда можно показать, что критическое поле должно зависеть от температуры по формуле

$$H_c=\sqrt{2\pi}\,\gamma T_c\left\{1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right\}, \tag{11.63}$$

где T_c — критическая температура (11.48). Фактически, как отмечалось после формулы (11.51), удельная теплоемкость сверхпроводника сложным образом зависит от температуры, так что формула (11.63) верна лишь приближенно.

Следует подчеркнуть, что в этом рассуждении предполагается, что магнитное поле *полностью* выталкивается из образца. В очень маленьком или тонком кусочке металла, толщина которого срав-

нима с λ, магнитное поле проникает в глубь образца, и термодинамическое рассмотрение оказывается неприменимым. В этом случае сверхпроводящее состояние может сохраняться до значительно более сильных магнитных полей, чем можно было бы ожидать на основе формулы (11.63). Именно это происходит в сверхпроводниках II рода, где нити такой толщины могут оказаться устойчивыми даже в массивных образцах из-за взаимодействия с дислокациями, примесями и т. д. (см. § 10 настоящей главы).

§ 8. Длина когерентности

При выводе уравнения Лондонов (11.57) мы предполагали, что волновая функция сверхпроводника является «жесткой» и не изменяется при приложении магнитного поля. Это, очевидно, неверно; мы знаем, что достаточно сильное магнитное поле уничтожает сверхпроводящее состояние. Вычислим изменение волновой функции ψ в (11.55) под действием внешнего возмущения $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, действующего на основное состояние сверхпроводника.

Это нетрудно сделать в рамках формализма Боголюбова, изложенного в § 3 настоящей главы. Рассмотрим одну фурье-компоненту вектор-потенциала:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \tag{11.64}$$

Матричный элемент такого выражения для перехода между двумя состояниями свободного электрона типа $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ и $\exp(i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r})$ равен

$$\int e^{-i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}} \mathbf{A}(\mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, d\mathbf{r} = \mathbf{A}_{\mathbf{q}} \delta(\mathbf{k}+\mathbf{q}-\mathbf{k}'). \tag{11.65}$$

Таким образом, на языке операторов уничтожения и рождения, удовлетворяющих соотношениям антикоммутации (11.24), вектор-потенциалу $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ соответствует оператор

$$\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\mathbf{q}} b^*_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} b_{\mathbf{k}}. \tag{11.66}$$

С точностью до членов первого порядка по $\mathbf{A}$ возмущение, вносимое магнитным полем в гамильтониан, представляется оператором

$$-\frac{e\hbar}{2mci}(\nabla\cdot\mathbf{A}+\mathbf{A}\cdot\nabla) = -\frac{e\hbar}{2mc}\sum_{\mathbf{k}}\{(\mathbf{k}+\mathbf{q})+\mathbf{k}\}\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{q}} b^*_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} b_{\mathbf{k}}. \tag{11.67}$$

В этом легко убедиться по аналогии с выражениями (11.65) и (11.66); матричные элементы оператора в правой части между всеми состояниями «голого электрона» совпадают с матричными элементами оператора, стоящего слева.

Применим теперь к этому выражению преобразование (11.28). Результат, записанный через квазичастичные операторы $\beta_{\mathbf{k}}$, $\beta^*_{\mathbf{k}}$,

имеет довольно сложный вид, однако, рассматривая действие возмущения на основное состояние сверхпроводника $|0\rangle$, мы можем исключить все члены, содержащие операторы уничтожения, с помощью условия (11.32). После этого остаются члены, содержащие произведения двух операторов рождения; возмущение приводится к виду

$$-\frac{e\hbar}{2mc}\sum_{\mathbf{k}}(2\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{q}}\,(v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}u_{\mathbf{k}}-v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})\,\beta^{*}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}\beta^{*}_{-\mathbf{k}}, \qquad (11.68)$$

где $u_{\mathbf{k}}$, $v_{\mathbf{k}}$ и т. д. — коэффициенты преобразования (11.28). Магнитное поле создает пары квазичастиц с результирующим импульсом $\mathbf{q}$; этого можно было ожидать, исходя из качественных соображений § 6 настоящей главы, касающихся природы незатухающих токов.

Будем теперь рассматривать оператор (11.68) как возмущение и вычислим изменение волновой функции основного состояния. Затем с помощью формулы (11.55) вновь вычислим ток, используя теперь вместо ψ «нежесткую» волновую функцию. В результате получим

$$\mathbf{J}_{\mathbf{q}}=-\frac{e^2n}{mc}\mathbf{A}_{\mathbf{q}}+\frac{e^2}{2m^2c}\times$$
$$\times\sum_{\mathbf{k}}\frac{(2\mathbf{k}+\mathbf{q})\,\{(2\mathbf{k}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{q}}\}\,(v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}-v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}u_{\mathbf{k}})}{\varepsilon(\mathbf{k})+\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})}, \qquad (11.69)$$

где энергия пары квазичастиц $\varepsilon(\mathbf{k})+\varepsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q})$ дается выражением (11.40).

При этом расчете возникают формальные трудности, какие часто встречаются в квантовой теории движения частиц в магнитных полях и связаны с выбором калибровки вектор-потенциала. Мы можем здесь обойти их, считая, что вектор-потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ является чисто поперечным, так что $\mathbf{q}\cdot\mathbf{A}_{\mathbf{q}}=0$. Удобно симметризовать произведение по $v_{\mathbf{k}}$ и т. д., после чего формула (11.69) переходит в следующую:

$$\mathbf{J}_{\mathbf{q}}=-\frac{e^2n}{mc}\mathbf{A}_{\mathbf{q}}+\frac{2e^2}{m^2c}\sum_{\mathbf{k}}\frac{\mathbf{k}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{A}\mathbf{q}_{\mathbf{q}})(v_{\mathbf{k}-1/2\mathbf{q}}u_{\mathbf{k}+1/2\mathbf{q}}-v_{\mathbf{k}+1/2\mathbf{q}}u_{\mathbf{k}-1/2\mathbf{q}})}{\varepsilon(\mathbf{k}-{}^1/_2\mathbf{q})+\varepsilon(\mathbf{k}+{}^1/_2\mathbf{q})}. \qquad (11.70)$$

Эту сумму легко вычислить с помощью формул (11.36), выражающих функции $u_{\mathbf{k}}$ и $v_{\mathbf{k}}$ через энергию $\xi(\mathbf{k})$. Мы не будем здесь детально воспроизводить эти выкладки, основанные на элементарных геометрических преобразованиях. Запишем просто (11.70) в виде соотношения между током и вектор-потенциалом

$$\mathbf{J}_{\mathbf{q}}=-\frac{c}{4\pi}\Gamma(\mathbf{q})\mathbf{A}_{\mathbf{q}}; \qquad (11.71)$$

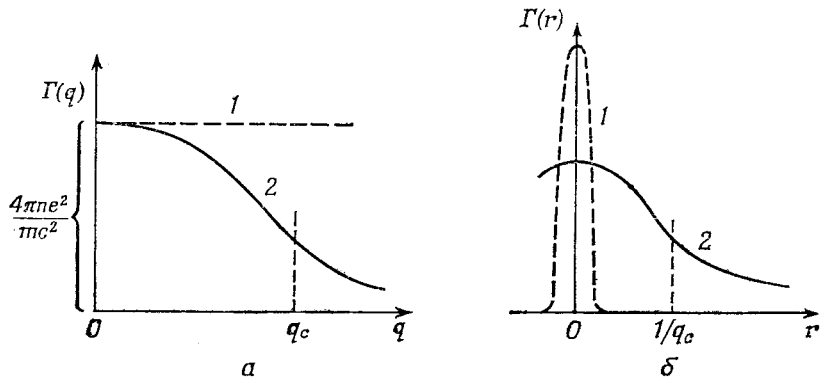
здесь Γ (q) — известная функция волнового числа q внешнего магнитного поля.

Из выражения (11.70) достаточно ясно, что сумма обращается в нуль при $q \to 0$. Таким образом, для медленно меняющихся магнитных полей формула Лондонов (11.57) справедлива, из нее в общем случае вытекает эффект Мейсснера. Однако при возрастании q сумма в формуле (11.70), будучи существенно положительной, стремится скомпенсировать основной член. Действительно, для больших значений q мы имеем дело с возбуждениями, энергия которых намного превышает энергию щели, и квазичастицы ведут себя как обычные электроны и дырки (в зависимости от того, выше или ниже уровня Ферми они находятся). В этом случае можно показать (это хорошее упражнение на применение теории), что член Лондонов точно компенсируется. Другими словами,

$$\Gamma(q) \to 0, \tag{11.72}$$

когда q становится большим.

Реальная форма Γ (q) в промежутке между этими двумя предельными случаями указана на фиг. 208. Естественно предполо-



Фиг. 208. Функция отклика системы.
а — в пространстве волновых векторов; *б* — в координатном пространстве.
1 — по Лондонам; *2* — по Пиппарду.

жить [это можно также проверить с помощью формулы (11.70)], что мы перейдем от «режима Лондонов» к режиму, определяемому формулой (11.72), когда волновое число q станет достаточно большим для того, чтобы создать возбуждение, т. е. когда q превысит критическое значение q_c, определяемое формулой

$$\hbar v_F q_c \sim \Delta_0 \tag{11.73}$$

Величина $1/q_c$, даваемая этой формулой, представляет собой *длину когерентности* ξ для идеализированного случая чистого металла.

Чтобы выяснить ее смысл, запишем соотношение (11.71) между током и вектор-потенциалом в *координатном пространстве*:

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \int \Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\,\mathbf{A}(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'; \qquad (11.74)$$

здесь $\Gamma(\mathbf{r})$ — фурье-образ $\Gamma(\mathbf{q})$. В теории Лондонов величина $\Gamma(\mathbf{q})$ постоянна, так что $\Gamma(\mathbf{r})$ представляет собой дельта-функцию; величина $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ зависит только от *локального* значения $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, как в уравнении (11.57). Более сложный вид имеет фурье-образ уравнения (11.71). Область, в которой величина $\Gamma(\mathbf{r})$ отлична от нуля, определяется длиной когерентности ξ, и, таким образом, соотношение между векторами $\mathbf{J}$ и $\mathbf{A}$ является *нелокальным*. Оно напоминает формулу Чэмберса (8.101), использовавшуюся в теории аномального скин-эффекта.

Этот результат, феноменологически установленный Пиппардом, играет важную роль при детальном рассмотрении таких свойств, как аномальный скин-эффект и проникновение магнитного поля в сверхпроводник. Фактически величина ξ представляет собой «размер» куперовской пары, т. е. расстояние, в пределах которого сохраняется корреляция между фазами спаренных электронов. В «грязном» металле, где длина свободного пробега электронов Λ меньше $1/q_c$, кажущееся значение длины когерентности ξ не превышает Λ. Корреляция фаз в этом случае частично нарушается, хотя само спаривание сохраняется, и материал остается сверхпроводником.

Интересно посмотреть, как отражается наличие этой когерентности на математическом аппарате теории. Это очень ясно видно из вычислений, приводящих от формулы (11.67) к (11.68). Оператор (11.67) вызывает переходы между одноэлектронными состояниями. В нормальном состоянии отдельные акты рассеяния следует рассматривать как независимые события, и полная вероятность рассеяния должна даваться суммой квадратов отдельных матричных элементов. Таким образом, в числителе (11.69) должны были бы появляться только члены типа

$$(v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2 + (u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^2. \qquad (11.75)$$

Однако в сверхпроводящем состоянии оператор создает два возмущения, импульсы которых почти противоположны, следовательно, нужно возводить в квадрат *один* матричный элемент

$$(v_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}). \qquad (11.76)$$

Результат, конечно, отличается от выражения (11.75); корреляция, или когерентность, между двумя квазичастицами, создаваемыми возмущением, связана с появлением члена, содержащего произведение слагаемых в (11.76). Этот член существен лишь для значений q, меньших q_c; таков физический смысл когерентности.

§ 9. Недиагональный дальний порядок

В сверхпроводящем состоянии ток может течь по цепи длиной во много километров. Физические условия в какой-либо точке такой цепи зависят от условий в других ее точках, удаленных от выбранной на огромные расстояния. Таким образом, система обнаруживает специальный вид *дальнего порядка*, который мы попытаемся охарактеризовать математически, принимая во внимание изменение свойства материала, температуры и магнитного поля при переходе от одного участка к другому.

В макроскопической теории полупроводников эти локальные характеристики можно суммировать, вводя концентрации и подвижности различных типов носителей. Аналогично в *двухжидкостной модели Гортера — Казимира* принимается, что в сверхпроводящем состоянии ток переносится «сверхпроводящими электронами», концентрация которых n_s зависит от температуры и т. д. Если каждый такой электрон движется со скоростью $\mathbf{v}_s$ и переносит заряд e^* (не обязательно равный обычному заряду электрона e), то полная плотность тока есть

$$\mathbf{J}_s = n_s e^* \mathbf{v}_s. \tag{11.77}$$

Эту модель почти удается обосновать в рамках теории Бардина, Купера и Шриффера, если отождествить равновесную концентрацию «нормальных» электронов

$$n_n = n - n_s \tag{11.78}$$

с концентрацией квазичастичных возбуждений, определяемой формулой (11.41). При $T = 0$ квазичастиц нет, так что $n_s = n$; при температуре, близкой к критической T_c, величина n_s быстро спадает до нуля. Мы даже можем приближенно описать термодинамически аномалию удельной теплоемкости (фиг. 206), приписав сверхпроводящей и «нормальной» фазам разные свободные энергии. Затем, например, можно было бы предположить, что пространственные эффекты типа туннелирования через контакт со сверхпроводником (см. § 11 настоящей главы) можно математически описать через пространственное изменение локальной величины n_s.

И все же эта трактовка некорректна. Как мы видели в § 8 настоящей главы, основное состояние сверхпроводника характеризуется сильными корреляциями *волновых функций* пар частиц, заметными на расстояниях, превышающих длину когерентности ξ, определяемую соотношением (11.73). Соответственно вернемся к теории Лондонов (см. § 7 настоящей главы) и намеренно введем для сверхпроводящей компоненты электронной плотности *макроскопическую волновую функцию* $\Psi(\mathbf{r})$ (обычно известную под названием *параметра порядка Гинзбурга — Ландау*). Как известно из § 8 настоящей главы, функция $\Psi(\mathbf{r})$ может должным образом

локально характеризовать сверхпроводящий порядок, коль скоро нас не интересуют свойства, быстро изменяющиеся на расстояниях, меньших длины когерентности.

В соответствии с каноническим формализмом квантовой механики естественно предположить, что локальная плотность сверхпроводящей жидкости есть

$$n_s(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 \tag{11.79}$$

и что равенство

$$\mathbf{J}_s(\mathbf{r}) = \frac{e^*}{2m^*}\left\{\Psi^*\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\right)\Psi + \Psi\left(-\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\right)\Psi^*\right\} \tag{11.80}$$

определяет плотность тока, подобно (10.3) и (11.55). Но имея в виду, что частицы, переносящие ток в сверхпроводящем состоянии, представляют собой скорее «пары», чем отдельные электроны, оставим параметры e^* и m^* неопределенными.

Если бы функция $\Psi(\mathbf{r})$ была всюду вещественна, то ее можно было бы исключить, оставив только n_s. При этом равенства (11.79) и (11.80) сразу свелись бы к уравнению Лондонов (11.57), в котором параметры e, m и n были бы заменены на «перенормированные» величины e^*, m^* и n_s. В рамках ограничений, обсуждавшихся в § 8 настоящей главы, этот подход дает хорошее качественное описание эффекта Мейсснера, включая и температурную зависимость глубины проникновения, входящую через зависимость n_s от T. Однако в сверхпроводящем состоянии ток в однородном материале можно описать, лишь если функция $\Psi(\mathbf{r})$ *комплексна*. Неожиданная особенность рассматриваемой феноменологической теории состоит в том, что физическая ситуация непосредственно зависит от *фазы* параметра порядка, а не просто от абсолютной его величины: на языке квантовой механики мы здесь имеем дело с *недиагональным* дальним порядком.

Пусть, например, мы имеем однородный материал при постоянной температуре, так что величина $n_s(\mathbf{r})$ постоянна. Полагая

$$\Psi(\mathbf{r}) = (n_s)^{1/2} e^{i\chi(\mathbf{r})}, \tag{11.81}$$

получаем

$$m^*\mathbf{v}_s(\mathbf{r}) = \hbar\nabla\chi(\mathbf{r}) - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}). \tag{11.82}$$

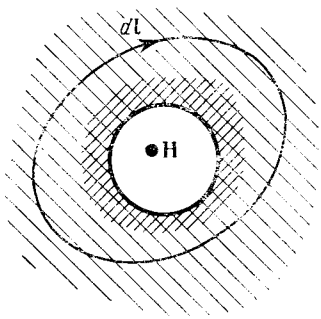
Таким образом, в отсутствие магнитного поля фазовая функция $\chi(\mathbf{r})$ играет роль потенциала скорости, если понимать под последней скорость сверхпроводящих электронов $\mathbf{v}_s$, определенную ранее формулой (11.77). Если бы величина χ не изменялась в пространстве, то не было бы и сверхпроводящего тока.

Рассмотрим теперь петлю из сверхпроводника, которую пронизывает магнитное поле с векторным потенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ (фиг. 209). Проинтегрируем выражение (11.82) вдоль пути, лежащего в этой петле в сверхпроводящих областях, избегая областей проникнове-

ния, где могут существовать токи диамагнитного экранирования. В отсутствие в цепи других источников э. д. с. интеграл от $\mathbf{v}_s(\mathbf{r})$ вдоль этого пути должен быть равен нулю. Сам параметр порядка $\Psi(\mathbf{r})$ должен быть однозначной функцией координат внутри сверхпроводника, так что при возвращении в исходную точку фазовый угол должен принимать прежнее значение плюс некоторый угол, кратный 2π. Элементарный расчет по правилам векторного анализа дает нам

$$\Phi = \oint \mathbf{A}\, d\mathbf{l} = \frac{\hbar c}{e^*} \oint \nabla\chi(\mathbf{r})\, d\mathbf{l} = \frac{n \cdot 2\pi\hbar c}{e^*}, \tag{11.83}$$

где n — целое число. *Флюксоид* Φ — полный магнитный поток через петлю — *квантован*, и элементарная единица его есть $2\pi\hbar c/e^*$.



Фиг. 209. Путь интегрирования при рассмотрении квантования потока.

Квантование потока наряду с аналогичным *квантованием циркуляции* в жидком ^{4}He представляет собой одно из наиболее разительных макроскопических проявлений квантовой механики. Экспериментально обнаружено, что магнитный поток, замороженный в сверхпроводнике, изменяется скачками, величина которых определяется квантом

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar c}{2e} = 2{,}07 \cdot 10^{-7}\ гс \cdot см^2. \tag{11.84}$$

Заряд, переносимый частицами сверхпроводящей жидкости, в точности равен заряду электронной пары, а именно

$$e^* = 2e. \tag{11.85}$$

Таким образом, за исключением этой перенормировки, основная гипотеза Лондонов находит полное экспериментальное подтверждение.

На основании теории Бардина, Купера и Шриффера мы и должны были ожидать появления заряда, равного заряду пары (11.85). Вывод равенств типа (11.80) из первых принципов (с привлечением «локальной» аппроксимации) основывается на *уравнениях Горькова*, записанных на языке функций Грина. В этом формализме параметр порядка $\Psi(\mathbf{r})$ связан с «аномальной функцией распространения»

$$F_{\uparrow\downarrow}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') = \langle \psi_\uparrow(\mathbf{r}, t)\, \psi_\downarrow(\mathbf{r}', t') \rangle. \tag{11.86}$$

Последняя характеризует в среднем когерентность фаз волновых функций пар электронов с противоположными спинами в точках $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ в моменты времени t и t'. Как мы видели [см. (11.76)], именно

для сверхпроводящего состояния характерно, что эта величина не равна нулю, тогда как в «нормальном» состоянии металла она обращалась бы в нуль автоматически.

§ 10. Сверхпроводящие контакты

Энергетическую щель в сверхпроводнике можно обнаружить непосредственно с помощью опытов по *туннелированию* (*Живер*). Как и в § 8 гл. 6, будем изучать вольтамперную характеристику тонкой изолирующей пленки, помещенной, скажем, между нормальным металлом и сверхпроводником. Нормальные электроны могут проникать в сверхпроводник, если только в последнем имеются вакантные квазичастичные состояния, в которые можно перейти. При температурах, значительно меньших T_c, ток должен быть равен нулю до тех пор, пока приложенное напряжение смещения ϕ не станет равным величине щели Δ (см. § 4 настоящей главы [1]); затем ток скачкообразно возрастает (фиг. 210). Коэффициент прозрачности $\mathcal{T}$ такого контакта трудно вычислить, однако изменение тока с напряжением позволяет детально проследить за ходом плотности одночастичных состояний в области перехода.

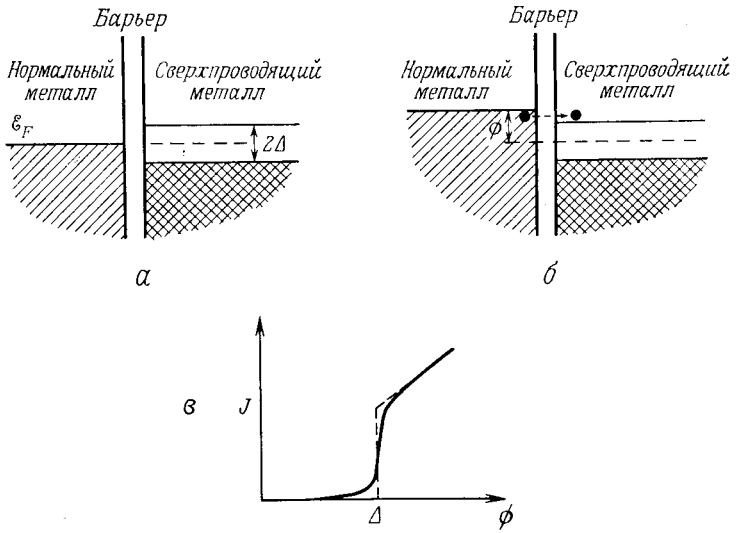
Практически по причинам, уже обсуждавшимся в § 8 гл. 6, скачок не является абсолютно резким. Для сверхпроводников с сильной связью, где параметр $\mathcal{M}(\mathcal{E}_F)V$ в (11.22) велик, электрон-фононное взаимодействие достаточно для того, чтобы заметный вклад давали *туннельные переходы* квазичастиц *с участием фононов* (ср. фиг. 116). Тогда тонкая структура, которую можно наблюдать на кривых туннельного тока, дает детальную информацию о фононном спектре сверхпроводника.

Еще более поразительное явление известно под названием *когерентного туннелирования*. Оно состоит в протекании сверхпроводящего тока через контакт. Это явление можно наблюдать не только в случае тонкой изолирующей пленки, помещенной между двумя сверхпроводниками, но и в случае весьма толстого слоя (5000 Å) нормального металла, который временно становится сверхпроводящим благодаря *эффекту близости*. Другими словами, силы спаривающего взаимодействия в истинных сверхпроводниках достаточно, чтобы фазовые корреляции электронов при их прохождении через барьер сохранялись и на другой стороне вновь восстанавливалась когерентность.

Очевидно, для описания всех таких явлений применим макроскопический формализм с параметром порядка (см. § 9 настоящей главы). Как же ведет себя этот параметр на рассматриваемой границе, каково соотношение между его значениями Ψ_L слева от контакта и Ψ_R справа от него?

[1] Здесь напряжение измеряется в энергетических единицах.— *Прим. ред.*

Поскольку прохождение через барьер есть нестационарный процесс, нужно подумать об уравнении движения для Ψ. Согласно



Фиг. 210. Туннелирование квазичастиц из нормального металла в сверхпроводник.

а — при нулевом смещении; *б* — при $\phi > \Delta$; *в* — вольтамперная характеристика, на которой виден и эффект конечной температуры.

обычной квантовой механике, оно должно включать энергию частицы в сверхпроводнике, которую мы положим равной некоторой величине μ. Таким образом, запишем зависящее от времени уравнение Шредингера для параметра порядка в виде

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mu \Psi. \tag{11.87}$$

В обычном сверхпроводнике с током величина μ, конечно, представляла бы собой просто химический потенциал сверхпроводящих пар, т. е. удвоенную величину ζ [выступающую в выражении (11.27) в качестве начала отсчета энергии]. Соответственно значение μ оставалось бы постоянным вдоль всей цепи. Согласно равенству (11.80) и др., такая система казалась бы стационарной.

Для описания переходов через барьер между двумя одинаковыми сверхпроводниками мы, однако, должны рассмотреть систему уравнений:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi_L}{\partial t} &= \mu_L \Psi_L + \mathcal{T} \Psi_R, \\ i\hbar \frac{\partial \Psi_R}{\partial t} &= \mu_R \Psi_R + \mathcal{T} \Psi_L. \end{aligned} \tag{11.88}$$

Здесь принята во внимание возможность передачи сверхпроводящего порядка (в обоих направлениях) со «скоростью» $\mathcal{T}$. Заметим, что этот коэффициент появляется тут в качестве *матричного элемента*, тогда как первоначально он был определен как *вероятность перехода* для туннелирования квазичастиц. Это связано с тем, что сверхпроводящая жидкость состоит из электронных *пар*, для которых можно ожидать, что скорость туннельных переходов будет пропорциональна *квадрату* скорости переходов отдельных электронов.

Уравнения (11.88) имеют общее нестационарное решение, в котором величины $|\Psi_L|^2$ и $|\Psi_R|^2$ изменяются во времени с равными и противоположными по знаку скоростями — так, как если бы сверхпроводящие частицы переходили с одной стороны барьера на другую. Соответствующие производные по времени следует интерпретировать как плотность тока (на единицу площади)

$$J_s = e^* \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_R|^2 = \frac{2}{\hbar} \mathcal{T} n_s e^* \sin(\chi_R - \chi_L). \tag{11.89}$$

При этом разность фаз между функциями Ψ_R и Ψ_L [ср. (11.81)] меняется со временем согласно уравнению

$$\frac{\partial}{\partial t}(\chi_R - \chi_L) = -\frac{1}{\hbar}(\mu_R - \mu_L). \tag{11.90}$$

Разумеется, уравнения (11.89) и (11.90) можно получить точно из теории Бардина, Купера и Шриффера в формализме Горькова, описывая переход электронов из одной области в другую с помощью туннельного гамильтониана. Заметим теперь, что сверхпроводящий ток (11.89) прямо пропорционален коэффициенту туннелирования квазичастиц $\mathcal{T}$; это вновь указывает на роль когерентности фаз.

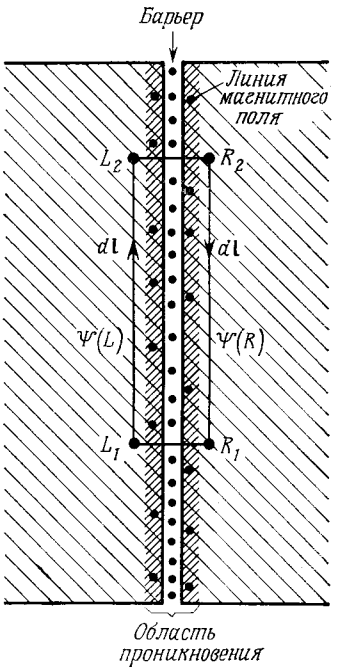
Пусть теперь к контакту приложено малое постоянное напряжение ϕ (меньшее ширины щели—чтобы избежать возбуждения квазичастиц). Это эквивалентно появлению разности $2e\phi$ между химическими потенциалами частиц в рассматриваемых сверхпроводниках. Уравнения (11.89) и (11.90) теперь описывают сверхпроводящий ток, осциллирующий во времени с частотой $2e\phi/\hbar$. Это есть *нестационарный эффект Джозефсона*. Он дает еще одну прямую макроскопическую демонстрацию когерентности фаз в квантовых явлениях. Метод, основанный на этом эффекте, позволил с большой точностью определить важное отношение атомных постоянных $e/\hbar$.

При наличии магнитного поля условие калибровочной инвариантности в определении векторного потенциала заставляет обычным образом видоизменить написанные выше формулы [по рецепту (10.3)]. При этом, как правило, возникает следующая ситу-

ация. Пусть площадь контакта между двумя сверхпроводниками достаточно велика (фиг. 211). Поскольку изолирующий барьер сам по себе не сверхпроводящий, магнитный поток может проникать в область контакта в направлении, параллельном поверхностям раздела. Рассмотрим теперь пары точек типа L_1, R_1 и L_2, R_2, лежащих по разные стороны от контактной области и притом довольно глубоко, вне областей проникновения; кроме того, они должны располагаться достаточно далеко друг от друга в направлении, параллельном поверхности. Пусть нам известно, что разность фаз между точками L_1, R_1 оказалась равной

$$\Delta\chi_1 = \chi(R_1) - \chi(L_1). \quad (11.91)$$

Спрашивается, какова разность фаз $\Delta\chi_2$ между точками L_2, R_2.



Фиг. 211. Джозефсоновский контакт.

Рассмотрим путь из L_1 в L_2 и проинтегрируем обе стороны равенства (11.82) вдоль этого пути. Снова, как и при выводе формулы (11.83), член с $\mathbf{v}_s(\mathbf{r})$ не дает вклада из-за отсутствия составляющей, параллельной поверхности перехода, вне области проникновения. Соответственно получаем

$$\chi(L_2) - \chi(L_1) = \frac{e^*}{\hbar c}\int_{L_1}^{L_2} \mathbf{A}(\mathbf{r})\cdot d\mathbf{l}. \quad (11.92)$$

Аналогично, возвращаясь по пути, лежащем в правом сверхпроводнике, находим

$$\chi(R_1) - \chi(R_2) = \frac{e^*}{\hbar c}\int_{R_2}^{R_1} \mathbf{A}(\mathbf{r})\cdot d\mathbf{l}. \quad (11.93)$$

Взяв сумму этих равенств с обратным знаком и пренебрегая в правой части тривиальным вкладом, возникающим из-за траекторий, пересекающих барьер, имеем

$$\Delta\chi_2 = \Delta\chi_1 + \frac{e^*}{\hbar c}\oint \mathbf{A}\cdot d\mathbf{l} = \Delta\chi_1 + \frac{2\pi\Phi(1, 2)}{\Phi_0}. \quad (11.94)$$

Здесь через Φ_0 обозначен квант магнитного потока (11.84), а через $\Phi(1, 2)$ — магнитный поток, проникающий внутрь барьера

между линиями L_1R_1 и L_2R_2. Другими словами, относительная разность фаз параметра порядка между точками, лежащими по разные стороны от границы, изменяется при перемещении в плоскости контакта.

В результате полный ток через толстый контакт оказывается сложной функцией приложенного магнитного поля. Чтобы найти ее, нужно вычислить разность фаз $(\chi_R - \chi_L)$ для каждой маленькой площадки, найти соответствующий вклад в ток с помощью формулы (11.89) и затем проинтегрировать по всей поверхности контакта. Например, для контакта толщины W, в который проник полный поток Φ, можно получить следующее выражение:

$$J \sim \left| \frac{\sin(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} \right|. \tag{11.95}$$

Это есть максимальный *джозефсоновский ток*, который может течь при нулевом приложенном напряжении. Правая часть (11.95) быстро осциллирует с изменением магнитного поля. При использовании более сложной конфигурации параллельно сдвоенных контактов рассмотренный только что *стационарный эффект Джозефсона* позволяет создать очень чувствительные устройства для измерения магнитных полей.

§ 11. Сверхпроводники II рода

При детальном анализе теории эффекта Мейсснера (см. § 7 настоящей главы) обнаруживается парадокс. Мы предполагали, что сверхпроводимость исчезает во всем образце, как только энергия магнитного поля становится больше разности свободных энергий сверхпроводящего и нормального состояний; это происходит при напряженности магнитного поля, равной критической H_c, определяемой формулой (11.63). Однако это предположение не учитывает возможности создания неоднородной фазы, когда магнитный поток сосредоточен в нитях нормального металла, погруженных в сверхпроводящий материал. Подобное *промежуточное состояние*, очевидно, будет термодинамически устойчивым вплоть до значительно больших полей, оставаясь с макроскопической точки зрения сверхпроводящим.

Нечто похожее наблюдается в *сверхпроводниках II рода*, в которых эффект Мейсснера пропадает при нижнем критическом поле H_{c1}, а электросопротивление материала отсутствует вплоть до большего поля H_{c2}. Важность использования таких материалов в обмотках электромагнитов обусловила внимание к описанному явлению, которое представляет и большой теоретический интерес.

Как и в теории ферромагнитных доменов (§ 3 гл. 10), нам потребуется теоретическая модель границы между нормальной и сверх-

проводящей областями того же металла. Это означает, что необходимо допустить возможность пространственного изменения «концентрации сверхпроводящих электронов» n_s [см. формулу (11.77) или (11.79)]. Нам потребуются также некоторые дополнительные уравнения, определяющие поведение *амплитуды* параметра порядка $\Psi(\mathbf{r})$ как функции $\mathbf{r}$.

Основное предположение *теории Гинзбурга — Ландау* состоит в том, что плотность свободной энергии сверхпроводника, содержащего магнитное поле $\mathbf{H}$, дается выражением

$$g_s - g_n = \alpha |\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta |\Psi|^4 + \frac{1}{8\pi}H^2 + \frac{1}{2m^*}\left| -i\hbar\nabla\Psi - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\Psi \right|^2 \tag{11.96}$$

(за нуль энергии выбрана свободная энергия нормального металла в отсутствие поля при той же температуре).

Первые два члена в правой части выражения (11.96) отражают просто произвольное предположение о том, что при переходе к сверхпроводящей фазе выигрыш свободной энергии представляет собой некоторую функцию параметра порядка Ψ, которую можно разложить по степеням вещественной величины $|\Psi|^2$. Сами произвольные коэффициенты α и β зависят от температуры. При температурах ниже T_c, где энергетически выгодно образование сверхпроводящей фазы, коэффициент α должен становиться отрицательным; тогда концентрация n_s в нулевом магнитном поле ограничена слагаемым с β и не превышает значения

$$n_s = |\Psi_0|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \tag{11.97}$$

Для сверхпроводников I рода, в которых имеет место эффект Мейсснера, мы можем, принимая во внимание член с H^2, определить критическое поле в объеме сверхпроводника:

$$\frac{H_c^2}{8\pi} = \frac{\alpha^2}{2\beta}. \tag{11.98}$$

Это есть напряженность такого магнитного поля, при котором разность $g_s - g_n$ уже не может оказаться отрицательной. Заметим, что выражение (11.97) можно подставить в формулу Лондонов (11.61):

$$\lambda = \left(\frac{m^* c^2}{4\pi n_s e^{*2}}\right)^{1/2}. \tag{11.99}$$

Таким образом, глубина проникновения выражается через введенные выше параметры, что и дает возможность оценить их температурную зависимость.

Последний член в правой части (11.96) — также феноменологический. Он, однако, покоится на прочном каноническом основании. Действительно, это есть не что иное, как стандартное кванто-

вомеханическое выражение для кинетической энергии частицы в магнитном поле. В формулах Лондонов (11.55) и (11.80) он выступал бы в качестве кинетической энергии «сверхпроводящего тока», полученной с помощью выражений типа (11.82), учитывающих пространственное изменение фазы Ψ. Красивая особенность теории Гинзбурга — Ландау состоит в том, что именно этот член с теми же коэффициентами объясняет и эффекты, обусловленные пространственным изменением величины параметра порядка. Эти эффекты мы должны связать с энергией, требуемой для разрушения когерентного спаривания.

Попробуем, например, перейти из сверхпроводящей области, где параметр Ψ дается формулой (11.97), в нормальную область, где $\Psi = 0$, и притом так, чтобы проигрыш в свободной энергии был бы минимален. В отсутствие магнитного поля и в пренебрежении слагаемым с β абсолютная величина параметра порядка должна удовлетворять дифференциальному уравнению в частных производных

$$\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2|\Psi| - |\alpha|\Psi = 0; \tag{11.100}$$

это уравнение получается путем вариации интеграла для свободной энергии. Оно описывает ситуацию, отвечающую экспоненциальному спаданию $|\Psi|$ с характерной длиной

$$\xi = \left\{\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}\right\}^{1/2}. \tag{11.101}$$

Другими словами, коэффициент α можно связать с длиной когерентности (см. § 8 настоящей главы), приближенно равной средней длине свободного пробега Λ в типичном «грязном» металле. Очевидно, такой подход не годится для детального описания нелокального поведения, отражаемого формулами Пиппарда (см. § 8 настоящей главы), однако при температурах, близких к T_c, его можно обосновать из первых принципов с помощью метода Горькова.

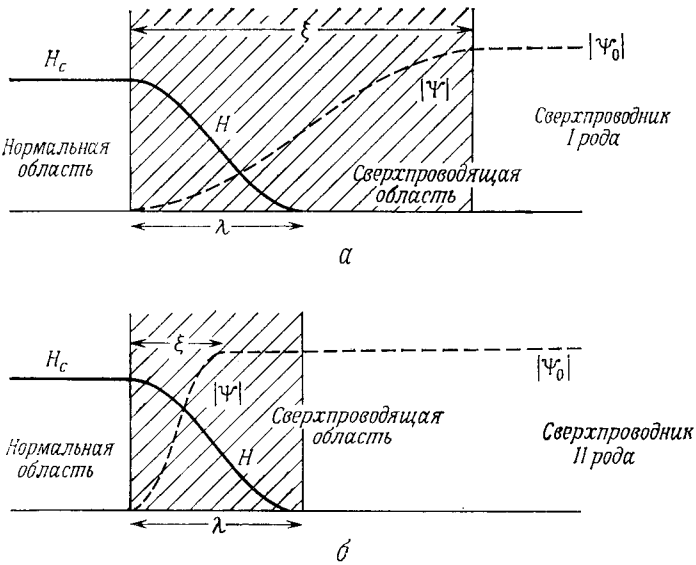
Следующий этап рассуждения состоит в определении формы границы между сверхпроводящей и нормальной фазами в критической точке. При этом в первой фазе $|\Psi| = |\Psi_0|$ и $H = 0$, а во второй — $H = H_c$. Искомая конфигурация определяется из условия минимальности свободной энергии. Последнее сводится к системе, состоящей из дифференциального уравнения в частных производных для Ψ и уравнений Максвелла для $\mathbf{H}$ [вида (11.58)—(11.60)]. В общем случае задача оказывается довольно сложной; однако в двух предельных случаях вид решения получить сравнительно легко.

Предположим сначала, что длина когерентности ξ намного превышает глубину проникновения λ. Из фиг. 212, *а* ясно, что магнитное поле выталкивается из слоя толщины ξ, для чего на

единицу площади граничной поверхности требуется энергия

$$\sigma_{\mathrm{I}} \sim \xi \frac{H_c^2}{8\pi}. \qquad (11.102)$$

При этом в большей части слоя нет какого-либо компенсирующего выигрыша свободной энергии за счет «упорядочения». Поверхностная энергия, приближенно определяемая формулой (11.102),



Фиг. 212. Граница между нормальной и сверхпроводящей областями.
а — *I* рода ($\xi \gg \lambda$); *б* — II рода ($\xi \ll \lambda$).

положительна. Это обстоятельство характерно для сверхпроводников I рода, в которых существование промежуточного состояния запрещено в связи с необходимостью затраты энергии на создание границ между нормальными и сверхпроводящими областями.

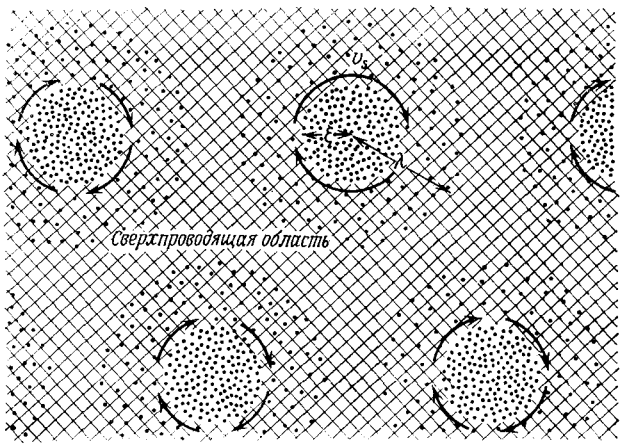
С другой стороны, если длина когерентности ξ много меньше глубины проникновения λ, то в большей части области, из которой вытеснено магнитное поле, выигрывается (отрицательная!) свободная энергия упорядоченной фазы (фиг. 212, *б*). В этом случае поверхностная энергия, грубо говоря, имеет вид

$$\sigma_{\mathrm{II}} \sim -\lambda \frac{H_c^2}{8\pi}. \qquad (11.103)$$

Более подробное рассмотрение показывает, что поверхностная энергия меняет знак с положительного на отрицательный, когда

$$\lambda > \frac{\xi}{\sqrt{2}}. \qquad (11.104)$$

Это есть основное условие существования сверхпроводимости II рода; очевидно, химические примеси и несовершенства кристалла оказываются для нее благоприятными, уменьшая длину когерентности ξ без заметного изменения других макроскопических параметров (вроде λ), характеризующих сверхпроводник.



Фиг. 213. Конфигурация нитей в сверхпроводнике II рода.
Видно что линии магнитного поля сконцентрированы внутри цилиндрических сердцевин из нормального металла и вокруг них. Вихревые потоки сверхпроводящей жидкости текут вокруг нитей в областях проникновения.

Отрицательная поверхностная энергия на границе раздела между нормальной и сверхпроводящей фазами, очевидно, благоприятствует существованию *смешанного состояния*, в которое переходит сверхпроводник II рода в интервале магнитных полей между H_{c1} и H_{c2}. В образец проникают нити магнитного поля, каждая из которых отвечает одному кванту потока (11.84) (см. фиг. 213). Нить содержит цилиндрическую сердцевину нормального металла, радиус которой равен ξ. Эта сердцевина окружена цилиндром радиуса λ, по которому должен течь сверхпроводящий ток; последний как раз и ограничивает проникновение магнитного поля. Таким образом, каждая нить ведет себя как вихрь в сверхпроводящей жидкости и стремится оттолкнуть соседние нити. По мере увеличения магнитного поля плотность линий магнитного потока возрастает и нити «кристаллизуются» в виде двумерной решетки. Однако в макроскопическом отношении металл, находящийся между нитями, остается сверхпроводящим вплоть до верхнего критического поля H_{c2}. По достижении последнего сердцевины, отвечающие нормальной фазе, начинают соприкасаться, и весь образец переходит в нормальное состояние.

ЛИТЕРАТУРА [1])

К главе 1. Периодические структуры

Ниже перечислены книги общего характера, в которых изложены многие из рассматриваемых вопросов.

Вводная и описательная литература

1. *Slater J. C.*, The Quantum Theory of Matter, New York, 1951.
2. *Dekker A. J.*, Solid State Physics, New York, 1957.
3. *Azaroff L. V.*, Introduction to Solids, 1960.
4. *Cusack N.*, The Electrical and Magnetic Properties of Solids, New York, 1963.
5. *Rosenberg H. M.*, Low Temperature Solid State Physics, 1963.
6. *Azaroff L. V., Brophy J. J.*, Electronic Processes in Materials, 1963.
7. *Holden A.*, The Nature of Solids, 1965.
8. *Жданов Г. С.*, Физика твердого тела, изд-во МГУ, М., 1967.
9. *Kittel C.*, Introduction to Solid State Physics, 3rd ed., New York,1966. (Имеется перевод 2-го изд.: *Ч. Киттель*, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.)
10. *Brown F. C.*, The Physics of Solids, 1967.
11. *Blakemore J. S.*, Solid State Physics, 1969.
12. *Cracknell A. P.*, Crystals and their Structures, 1969.

Литература требующая большей подготовки

13. *Wilson A. H.*, The Theory of Metals, Cambridge, 1953. (Имеется перевод 1-го изд.: *А. Вильсон*, Квантовая теория металлов, М., 1941.)
14. *Peierls R. E.*, Quantum Theory of Solids, Oxford, 1955. (Имеется перевод: *Р. Пайерлс*, Квантовая теория твердых тел, ИЛ, 1956.)
15. *Wannier G. H.*, Elements of Solid State Theory, 1959.
16. *Ziman J. M.*, Electrons and Phonons, Oxford, 1960. (Имеется перевод: *Дж. Займан*, Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах, ИЛ, 1962.)
17. *Smith R. A.*, The Wave Mechanics of Crystalline Solids, 1961.
18. *Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, New York, 1963. (Имеется перевод: *Ч. Киттель*, Квантовая теория твердых тел, изд-во «Наука», М., 1967.)
19. *Anderson P. W.*, Concepts in Solids, 1963.
20. *Sachs M.*, Solid State Theory, 1963.
21. *Weinreich G.*, Solids: Elementary Theory for Advanced Students, 1965.
22. *Slater J. C.*, Quantum Theory of Molecules and Solids. Vol. 2: Symmetry and Energy Bands in Solids, 1965; vol. 3: Insulators, Semiconductors and Metals, 1967. (Имеется перевод: *Дж. Слэтер*, Диэлектрики, полупроводники, металлы, изд-во «Мир», 1969.)

[1]) Литература, отмеченная звездочкой, дана редактором перевода.— *Прим. ред.*

23. Theory of Condensed Matter, eds. Bassani F., Cagliotti G., Ziman J. M., I.A.E.A., Vienna, 1968.
24. Solid State Theory, ed. Landsberg P. T., 1969.
25. The Physics of Metals. 1. Electrons, ed. Ziman J. M., 1969. (Имеется перевод: Физика металлов. I. Электроны, под ред. Дж. Займана, изд-во «Мир», 1971.)
26. *Harrison W. A.*, Solid State Theory, 1970. (Имеется перевод: *У. Харрисон*, Теория твердого тела, изд-во «Мир», 1972.)
27*. *Ансельм А. И.*, Введение в теорию полупроводников, Физматгиз, 1962.
28*. *Волькенштейн Ф. Ф.*, Электропроводность полупроводников, М., 1947.

К главе 2. Колебания решетки

1. *Brillouin L.*, Wave Propagation in Periodic Structures, New York, 1946. (Имеется перевод 2-го изд.: *Л. Бриллюэн, М. Пароди*, Распространение волн в периодических структурах, ИЛ, 1959.)
2. *Bacon G. E., Lonsdale K.*, Rep. Progr. Phys., 16, 1953.
Neutron Diffraction.
3. *Born M., Huang K.*, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, 1954. (Имеется перевод: *М. Борн, Хуан Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
4. *de Launay J.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 2, New York, 1956.
Theory of Specific Heats and Lattice Vibrations.
5. *Shull C. G., Wollan E. O.*, в сборнике «Solid State Physics», vol. 2, New York, 1956.
Applications of Neutron Diffraction to Solid State Problems.
6. *Bouman J.*, в книге: «Handbuch der Physik», Bd. 32, Berlin, 1957.
Theoretical Principles of Structural Research by X-rays.
7. *Guinier A., von Eller G.*, в книге: «Handbuch der Physik», Bd. 32, Berlin, 1957.
Les Méthodes Expérimentales des déterminations de structures cristallines par rayons X.
8. *Leibfried G., Ludwig W.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 7, New York, 1958. (Имеется перевод: *Г. Лейбфрид, В. Людвиг*, Теория ангармонических эффектов в кристаллах, ИЛ, 1963.)
9. *Slater J. C.*, Rev. Mod. Phys., 30, 1958.
Interaction of Waves in Crystals.
10. *Kothari L. S., Singwi K. S.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 8, New York, 1959.
Interaction of Thermal Neutrons with Solids.
11. *Cochran W.*, Adv. Phys., 9 (1960).
Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity.
12. *Herbstein F. H.*, Adv. Phys., 10 (1961).
Methods of Measuring Debye Temperatures.
13. *Bacon G. E.*, Neutron Diffraction, 2d ed., Oxford, 1962. (Имеется перевод 1-го изд.: *Дж. Бэкон*, Дифракция нейтронов, ИЛ, 1957.)
14. *Mitra S. S.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 13, New York, 1962.
Vibration Spectra of Solids.
15. *Cochran W.*, Rep. Progr. Phys., 26 (1963).
Lattice Vibrations.
16. *James R. W.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 15, New York, 1963.
The Dynamical Theory of X-ray Diffraction.
17. *Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H.*, в сборнике: «Solid State Physics», Suppl. 3, New York, 1963. (Имеется перевод: *А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс*, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, изд-во «Мир», 1965.)
18. Phonons and Phonon Interactions, ed. Bak T. A., 1964.

19. *Wertheim G. K.*, Mössbauer Effect: Principles and Applications, 1964.
20. *Maradudin A. A.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 18, 19, New York, 1966.
Theoretical and Experimental Aspects of the Effects of Point Defects and Disorder on the Vibrations of Crystals, 1 and 2.
21. Phonons in Perfect Lettices and in Lattices with Point Imperfections, ed. Stevenson R.W.H., 1966.
22. *Choquard P.*, The Anharmonic Crystal, 1967.
23. Phonons and their Interactions, eds. Evans R. H., Haering R. R., 1969.
24. *Guyer R. A.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 23, New York, 1969.
The Physics of Quantum Crystals.
25. *Munn R. W.*, Adv. Phys., 18 (1969).
The Thermal Expansion of Axial Metals.
26. *Frauenfelder H.*, The Mössbauer Effect, 1962.
27*. *Лифшиц И. М.*, УМН, 7, 170 (1952); УМН, 4, 716 (1956).

К главе 3. Электронные состояния

1. *Reitz J. R.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 1, New York, 1955.
Methods of the One-Electron Theory of Solids.
2. *Ham F. S.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 1, New York, 1955.
The Quantum Defect Method.
3. *Slater J. C.*, в книге: «Handbuch der Physik», Bd. 19, Berlin, 1956.
The Electronic Structure of Solids.
4. *Woodruff T. O.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 4, New York, 1957.
The Orthogonalized Plane-Wave Method.
5. *Callaway J.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 7, New York, 1958.
Electron Ehergy Bands in Solids.
6. *Jones H.*, The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals, 1960. (Имеется перевод: *Г. Джонс*, Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах, изд-во «Мир», 1968.)
7. *Heine V.*, Group Theory in Quantum Mechanics, London, 1960. (Имеется перевод: *В. Хейне*, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963.)
8. *Pincherle L.*, Rep. Progr. Phys., 23 (1961).
Band Structure Calculations in Solids.
9. *Callaway J.*, Energy Band Theory, 1963. (Имеется перевод: *Дж. Каллуэй*, Теория энергетической зонной структуры, изд-во «Мир», 1969.)
10. *Knox R. S.*, *Gold A.*, Symmetry in the Solid State, 1964. (Имеется перевод: *Р. Нокс*, *А. Голд*, Симметрия в твердом теле, изд-во «Наука», 1970.)
11. Group Theory and Solid State Physics, ed. Meijer P. H., 1964.
12. *Falicov L. M.*, Group Theory and its Physical Applications, 1966.
13. *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, 1966.
(Имеется перевод: *У. Харрисон*, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.)
14. *Nussbaum A.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 18, New York, 1966.
Crystal Symmetry, Group Theory and Band Structure Calculation.
15. *Loucks T.*, Augmented Plane Wave Method, 1967.
16. Methods in Computational Physics 8: Energy Bands in Solids, eds. Alder B., Fernbach S., Rotenberg M., 1968.
17. *Cracknell A. P.*, Applied Group Theory, 1968.
18. *Cohen M. L.*, *Heine V.*, *Weaire D.*, статьи в сборнике: «Solid State Physics», vol. 24, New York, 1970. (Имеется перевод: *В. Хейне*, *М. Коэн*, *Д. Уэйр*, Теория псевдопотенциала, изд-во «Мир», 1973.)
19. *Killingbeck J.*, Rep. Progr. Phys., 33, 1970.
Group Theory and Topology in Solid State Physics.

20. *Ziman J. M.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 26, New York, 1971. (Имеется перевод: *Дж. Займан*, Вычисление блоховских функций, изд-во «Мир», 1973.)

К главе 4. Статические свойства твердых тел

1. *Mott N. F., Gurney R. W.*, Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford, 1940. (Имеется перевод: *Н. Мотт, Р. Герни*, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1950.)
2. *Fan H. Y.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 1, New York, 1955. Valence Semiconductors, Germanium and Silicon.
3. *Wigner E. P., Seitz F.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 1, New York, 1955.
Qualitative Analysis of the Cohesion in Metals.
4. *Keesom P. H.*, в книге: «Handbuch der Physik», Bd. 14, Berlin, 1956. Low Temperature Heat Capacity of Solids.
5. *Nye J. F.*, Physical Properties of Crystals: their Representation by Tensors and Matrices, Oxford, 1957.
(Имеется перевод: *Д. Ф. Най*, Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц, изд-во «Мир», 1967.]
6. *Smith R. A.*, Semiconductors, Cambridge, 1959. (Имеется перевод: *Р. Смит*, Полупроводники, ИЛ, 1962.)
7. *Scanlon W. W.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 9, New York, 1959. Polar Semiconductors.
8. *Hilsum C., Rose-Innes A. C.*, Semiconducting III-V Compounds, Oxford, 1961. (Имеется перевод: *К. Хилсум, А. Роуз-Инс*,Полупроводники типа $A^{III}B^{V}$, ИЛ, 1963.)
9. *Gschneider K. A.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 16, New York, 1964.
Physical Properties and Interrelationships of Metallic and Semimetallic Elements.
10. *Mott N. F.*, Adv. Phys., **13**, (1964).
Electrons in Transition Metals.
11. *Tosi M. P.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 16, New York, 1964. Cohesion of Ionic Solids in the Born Model.
12. *March N. H.*, Liquid Metals, 1968.
13. *Phillips J. C.*, Covalent Bonding in Crystals, Molecules and Polymers, 1969.

К главе 5. Взаимодействие между электронами

1. *Pines D.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 1, New York, 1955.
Electron Interaction in Metals.
2. *De Witt C., Nozières P.*, The Many-Body Problem (Cours donnes a l'École d'Été de Physique Théorique, Les Houches, 1958), New York, 1959.
3. *Mott N. F., Twose W. D.*, Adv. Phys., **10** (1961).
The Theory of Impurity Conduction.
4. *Thouless D. J.*, The Quantum Mechanics of Many-Body Systems, New York, 1961. (Имеется перевод: *Д. Таулес*, Квантовая механика систем многих частиц, ИЛ, 1963.)
5. Lectures on the Many-Body Problem, ed. E. R. Caianiello, 1962.
6. *Pines D.*, в сборнике: «The Many-Body Problem», New York, 1962. (Имеется перевод: *Д. Пайнс*, Проблема многих тел, ИЛ, 1963.)
7. *Nozières P.*, Le Problème à *N* Corps, 1963.
8. *Pines D.*, Elementary Excitations in Solids, New York, 1963. (Имеется перевод: *Д. Пайнс*, Элементарные возбуждения в твердых телах, изд-во «Мир», 1965.)

9. *Ziman J. M.*, Adv. Phys., **13** (1964).
The Method of Neutral Pseudoatoms in the Theory of Metals.
10. *Pines D., Nozières P.*, The Theory of Quantum Liquids. 1. Normal Fermi Liquids, 1966. (Имеется перевод: *Д. Пайнс, Ф. Нозьер,* Теория квантовых жидкостей. Нормальные ферми-жидкости, изд-во «Мир», 1967.)
11. *March N. H., Young W. H., Sampanthar S.*, The Many-Body Problem in Quantum Mechanics, 1967. (Имеется перевод: *Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар,* Проблема многих тел в квантовой механике, изд-во «Мир», 1969.)
12. *Mott N. F.*, Adv. Phys. **16**, 49 (1967).
Electrons ni Disordered Systems. (Имеется перевод: *Н. Мотт,* Электроны в неупорядоченных структурах, изд-во «Мир», 1969.)
13. *Adler D.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 21, New York, 1968.
Insulating and Metallic States in Transition Metal Oxides.
14. *Halperin B. I., Rice T. M.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 21, New York, 1968.
The Exitonic State at the Semiconductor Semimetal Transition.
15. *March N. H., Stoddart J. C.*, Rep. Progr. Phys., 31 (1968).
Localisation of Electrons in Condensed Matter.
16. *Hedin L., Lundqvist S.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 23, New York, 1969.
Effect of Electron-Electron and Electron-Phonon Interaction on the One Electron States of Solids.
17. *Ziman J. M.*, Elements of Advanced Quantum Theory, 1969. (Имеется перевод: *Дж. Займан,* Современная квантовая теория, изд-во «Мир», 1971.)
18. *Bosman A. J., Van Daal H. J.*, Adv. Phys., **19** (1970).
Small-polaron versus Band Conduction in some Transition Metal Oxides.
19*. *Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В.*, Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, 1961.

К главе 6. Динамика электронов

1. *Kohn W.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 5, New York, 1957.
Shallow Impurity States in Silicon and Germanium.
2. *Lewis H. W.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 7, New York, 1958.
Wave Packets and Transport of Electrons in Metals.
3. *Blount E. I.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 13, New York, 1962.
Formalisms of Band Theory.
4. *Sham L. J., Ziman J. M.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 15, New York, 1963.
The Electron-Phonon Interaction.
5. *Knox R. S.*, в сборнике: «Solid State Physics», Supp. 5, New York, 1963.
Theory of Excitons.
6. *Markham J. J.*, в сборнике: «Solid State Physics», Supp. 8, New York, 1966.
F-centres in Alkali Halides.
7. *Brown E.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 22, New York, 1968.
Aspects of Group Theory in Electron Dynamics.
8. Physics of Colour Centres, ed. Fowler W. B., 1968.
9. *Joshi S. K., Rajagopal A. K.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 22, New York, 1968.
Lattice Dynamics of Metals.
10. Tunneling Phenomena in Solids, eds. Burstein E., Lundqvist S., 1969. (Имеется перевод: Туннельные явления в твердых телах, изд-во «Мир», 1973.)

11. *Duke C. B.*, в сборнике: «Solid State Physics», Supp. 10, New York, 1969.
Tunneling in Solids.
12*. *Пекар С. И.*, Исследования по электронной теории ионных кристаллов М., 1952.
13*. *Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И.*, Электронная теория металлов, изд-во «Наука», М., 1971.
14*. *Давыдов А. С.*, Теория молекулярных экситонов, Физматгиз, М., 1968.
15*. *Агранович В. М.*, Теория экситонов, Физматгиз, М., 1968.
16*. *Белова Н. В. и др.*, Туннельные диоды, изд-во «Наука», М., 1960.
17*. *Хейне В., Коэн М., Уэйр Д.*, Теория псевдопотенциала, изд-во «Мир», 1973.

К главе 7. **Кинетические свойства**

1. *Jones H.*, в книге: «Handbuch der Physik», Bd. 19, Berlin, 1956.
Theory of Electrical and Thermal Conductivity in Metals.
2. *MacDonald D. K. C.*, в книге: «Handbuch der Physik», Bd. 14, Berlin, 1956.
Electrical Conductivity of Metals and Alloys at Low Temperatures.
3. *Blatt F. J.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 4, New York, 1957. (Имеется перевод: Ф. *Бланш*, Теория подвижности электронов в твердых телах, Физматгиз, 1963.)
4. *Jan J. P.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 5, New York, 1957.
Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects in Metals.
5. *Klemens P. G.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 7, New York, 1958.
Thermal Conductivity and Lattice Vibrational Modes.
6. *Rosenberg H. M.*, Progr. Metal. Phys., **7** (1958).
The Properties of Metals at Low Temperatures.
7. *Keyes R. W.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 11, New York, 1960.
The Effects of Elastic Deformation on the Electrical Conductivity of Semiconductors.
8. *Ziman J. M.*, Electrons and Phonons, Oxford, 1960. (Имеется перевод: *Дж. Займан*, Электроны и фононы, ИЛ, 1962.)
9. *Drabble J. R., Goldsmid H. J.*, Thermal Conduction in Semiconductors, Oxford, 1961. (Имеется перевод: *Дж. Драбл, Г. Голдсмид*, Теплопроводность полупроводников, ИЛ, 1963.)
10. *Mendelssohn K., Rosenberg H. M.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 12, New York, 1961.
The Thermal Conductivity of Metals at Low Temperatures.
11. *MacDonald D. K. C.*, Thermoelectricity: an Introduction to the Principles, 1962.
12. *Beer A. C.*, Galvanomagnetic Effects in Semiconductors, 1963.
13. *Delves R. T.*, Rep. Progr. Phys., **28** (1965).
Thermomagnetic Effects in Semiconductors and Semimetals.
14. *Goldsmid H. J.*, Adv. Phys., **14** (1965).
Transport Effects in Semimetals and Narrow-gap Semiconductors.
15*. *Бонч-Бруевич В. Л., Тябликов С. В.*, Метод функций Грина в статистической механике, Физматгиз, М., 1961.
16*. *Конвелл Е. М.*, Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях, изд-во «Мир», 1970.

К главе 8. **Оптические свойства**

1. *Fröhlich H.*, The Theory of Dielectrics, Oxford, 1949. (Имеется перевод: *Х. Фрелих*, Теория диэлектриков, ИЛ, 1960.)

2. *Givens M. P.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 6, New York, 1958.
Optical Properties of Metals.
3. *Moss T. S.*, The Optical Properties of Semiconductors, London, 1959. (Имеется перевод: *T. Мосс*, Оптические свойства полупроводников, ИЛ, 1961.)
4. *Pippard A. B.*, в сборнике: «Low-Temperature Physics», eds. De Witt, Dreyfus, de Gennes, 1962.
The Dynamics of Conduction Electrons.
5. *Schulman J. H., Compton W. D.*, Colour Centres in Solids, 1962.
6. *Scaife B. K. P.*, Progr. in Dielectrics, 5 (1963).
Dispersion and Fluctuation in Dielectrics.
7. *Stern F.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 15, New York, 1963.
Elementary Theory of the Optical Properties of Solids.
8. *Kuper C. G., Whitfield G. D.*, Polarons and Exitons, 1963.
9. *Loudon R.*, Adv. Phys., 13 (1964).
The Raman Effect in Crystals.
10. *Einspruch N.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 17, New York, 1965.
Ultrasonic Effects in Semiconductors.
11. *Martin D. H.*, Adv. Phys., 14 (1965).
The Study of the Vibrations of Crystal Lattices by far Infra-red Spectroscopy.
12. Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys, ed. Abeles F., 1966.
13. *Spector H. N.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 19, New York, 1966.
Interaction of Acoustic Waves and Conduction Electrons.
14. The Optical Properties of Solids, ed. Tauc J., 1966.
15. *Daniel V. V.*, Dielectric Relaxation, 1967.
16. *Appel J.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 21, New York, 1968.
Polarons.
17. *Austin I. G., Mott N. F.*, Adv. Phys., 18 (1969).
Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials.
18. *Newman R. C.*, Adv. Phys., 18 (1969).
Infra-red Absorption due to Localized Modes of Vibration of Impurity Complexes in Ionic and Semiconductor Crystals.
19. *Pick R. M.*, Adv. Phys., 19 (1970).
Phonons and Photons in Crystals.
20*. *Васильев В. С.*, Действие излучений на полупроводники, Физматгиз, М., 1963.
21*. *Пекар С. И.*, Исследования по электронной теории кристаллов, М., 1951.
22*. *Перлин Ю. Е.*, Современные методы теории многофононных процессов, УФН, 80, 553 (1963).

К главе 9. Поверхность Ферми

1. *Shoenberg D.*, в сборнике: «Progress in Low Temperature Physics», vol. 2, 1957.
The de Haas- van Alphen Effect.
2. *Kahn A. M., Frederikse H. P. R.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 9, New York, 1959.
Oscillatory Behaviour of Magnetic Susceptibility and Electronic Conductivity.
3. The Fermi Surface, eds W. A. Harrison, M. B. Webb, 1960.
Этот отчет о конференции содержит несколько обзорных статей различного характера.
4. *Lax B., Mavroides J. G.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 11, New York, 1960.
Cyclotron Resonance.

5. *Азбель М. Я., Лифшиц И. М.*, в сборнике: «Progress in Low Temperature Physics», vol. 3, 1961.
Electron Resonances in Metals.
6. *Pippard A. B.*, Rep. Progr. Phys., 23 (1961).
Experimental Analysis of Electronic Structure of Metals.
7. *Pippard A. B.*, в сборнике: «Low-Temperature Physics», eds. De Witt, Dreyfus, de Gennes, 1962.
The Dynamics of Conduction Electrons.
8. *Лифшиц И. М., Каганов М. И.*, Усп. физ. наук, **69**, 419 (1959); **78**, 411 (1962); **87**, 389 (1965).
Некоторые вопросы электронной теории металлов.
9. *Fawcett E.*, Adv. Phys., **13** (1964).
High Field Galvanomagnetic Properties of Metals.
10. *Kubo R., Miyake S. J., Hashitsume N.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 7, New York, 1965.
Quantum Theory of Galvanomagnetic Effect at Extremely Strong Magnetic Fields.
11. *Канер Э. А., Гантмахер В. Ф.*, Усп. физ. наук, **94**, 123 (1968).
Аномальное проникновение электромагнитного поля в металл и радиочастотные размерные эффекты.
12. *Канер Э. А., Скобов В. Г.*, Усп. физ. наук, **89**, 367 (1966); Adv. Phys., **17** (1968).
Электромагнитные волны в металлах в магнитном поле.
13. *Зырянов П. С., Гусева Г. И.*, Усп. физ. наук, **95** (1968).
Квантовая теория термомагнитных явлений в металлах и полупроводниках.
14. *Хайкин М. С.*, Усп. физ. наук, **96**, 409 (1968).
Магнитные поверхностные уровни.
15. *Baynham A. C., Boardman A. D.*, Adv. Phys., **19** (1970).
Helicon and Alfvèn Wave Propagation in Non-Magnetic Semiconductors and Semimetals: Active and Passive Waves.
16*. *Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И.*, Электронная теория металлов, изд-во «Наука», М., 1971.

К главе 10. **Магнетизм**

1. *Van Vleck J. H.*, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilites, 1932.
2. *Newell G. F., Montroll E. W.*, Rev. Mod. Phys., 25 (1953).
On the Theory of the Ising Model of Ferromagnetism.
3. *Knight W. D.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 2, New York, 1956.
Electron Paramagnetism and Nuclear Magnetic Resonance in Metals.
4. *Van Kranendonk J., van Vleck J. H.*, Rev. Mod. Phys., **30** (1958).
Spin Waves.
5. *Domb C.*, Adv. Phys., 9 (1960).
On the Theory of Cooperative Phenomena in Crystals.
6. *Abragam A.*, The Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, 1961. (Имеется перевод: *А. Абрагам*, Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963.)
7. *Griffith J. S.*, The Theory of Transition-Metal Ions, 1961.
8. *Rowland T. J.*, Progr. Mater. Sci., 9 (1961).
Nuclear Magnetic Resonance in Metals.
9. *Siversten J. M., Nicholson M. E.*, Progr. Mater. Sci., 9 (1961).
The Structure and Properties of Solid Solutions.
10. *Herpin A.*, в сборнике: «Low-Temperature Physics», eds. De Witt, Dreyfus, de Gennes, 1962.
Magnetisme.

11. *Kittel C.*, в сборнике: «Low-Temperature Physics», eds. De Witt, Dreyfus, de Gennes, 1962.
Magnons.
12. *Вонсовский С. В.*, Усп. физ. наук, **76** (1962).
Магнетизм и электрические свойства твердых тел.
13. *Вонсовский С. В., Изюмов Ю. А.*, Усп. физ. наук, **77**, 371 (1962); **78**, 1 (1962).
Электронная теория переходных металлов.
14. *Anderson P. W.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 14, New York, 1963.
Theory of Magnetic Exchange Interactions: Exchange in Insulators and Semiconductors.
15. *Slichter C. P.*, Principles of Magnetic Resonance, 1963.
16. *Yafet Y.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 14, New York, 1963.
g-Factors and Spin-Lattice Relaxation of Conduction Electrons.
17. *Mattis D. C.*, The Theory of Magnetism, 1965. (Имеется перевод: *Д. Маттис*, Теория магнетизма, изд-во «Мир», 1967.)
18. *Thompson E. D.*, Adv. Phys., **14** (1965).
Unified Theory of Ferromagnetism.
19. *Bailyn M.*, Adv. Phys., **15** (1966).
Theory of Magnetic Impurities in Simple Metals.
20. Magnetism, eds. Rado G. T., Suhl H., vols. 1-4, 1966.
21. *Smart J. S.*, Effective Field Theories of Magnetism, 1966.
22. *Бланк А. Я., Каганов М. И.*, Усп. физ. наук, **92** (1967).
Ферромагнитный резонанс и плазменные эффекты в металлах.
23. *Fischer M. E.*, Rep. Progr. Phys., **30** (1967).
The Theory of Equilibrium Critical Phenomena.
24. *Nagamiya T.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 20, New York, 1967.
Helical Spin Ordering—1. Theory of Helical Spin Configurations.
25. *Тябликов С. В.*, Методы квантовой теории магнетизма, изд-во «Наука», М., 1965.
26. *Cooper B. R.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 20, New York, 1968.
Magnetic Properties of Rare Earth Metals.
27. *Coqblin B., Blandin A.*, Adv. Phys., **17** (1968).
Stabilité des moments localisés dans les métaux.
28. *Гражданкина Н. П.*, Усп. физ. наук, **96** (1968).
Магнитные фазовые переходы первого рода.
29. *Kittel C.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 22, New York, 1968.
Indirect Exchange Interactions in Metals.
30. *Heeger A. J.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 23, New York, 1969.
Localized Moments and non-moments in Metals: the Kondo Effect.
31. *Kondo J.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 23, New York, 1969.
Theory of Dilute Magnetic Alloys.
32. *Hebborn J. W., March N. H.*, Adv. Phys., **19** (1970).
Orbital and Spin Magnetism and Dielectric Response of Electons in Metals.
33. *White R. M.*, Quantum Theory of Magnetism, 1970.
34*. *Боголюбов Н. Н.*, в сборнике: «Статистическая физика и квантовая теория поля», изд-во «Наука», М., 1973.
Квазисредние в задачах статистической механики.

К главе 11. Сверхпроводимость

1. *London F.*, Superfluids, vol. **1**, 1950.
2. *Shoenberg D.*, Superconductivity, Cambridge, 1952. (Имеется перевод: *Д. Шенберг*, Сверхпроводимость, ИЛ, 1955.)

3. *Bardeen J.*, в книге «Handbuch der Physik», Bd. 15, Berlin, 1956.
Theory of Superconductivity.
4. *Халатников И. М.*, *Абрикосов А. А.*, Adv. Phys., 8 (1959).
Современная теория сверхпроводимости.
5. *Kuper C. G.*, Adv. Phys., 8 (1959).
The Theory of Superconductivity.
6. *Schafroth M. R.*, в сборнике: «Solid State Physics», vol. 10, New York, 1960.
Theoretical Aspects of Superconductivity.
7. *Bardeen J.*, *Schrieffer J. R.*, в сборнике: «Progress in Low Temperature Physics», vol. 3, 1961. (Имеется перевод: *Дж. Бардин*, *Дж. Шрифффер*, Новое в изучении сверхпроводимости, Физматгиз, 1962.)
8. *Fröhlich H.*, Rep. Progr. Phys., 24 (1962).
Theory of Superconductive State.
9. *Lynton E. A.*, Superconductivity, 1962.
10. *Tinkham M.*, в сборнике: «Low-Temperature Physics», eds. De Witt, Dreyfus, de Gennes, 1962.
Superconductivity.
11. *Blatt J. M.*, Theory of Superconductivity, 1964.
12. *Rickayzen G.*, Theory of Superconductivity, 1965.
13. *Kuper C. G.*, An Introduction to the Theory of Superconductivity, 1968.
14. Superconductivity, ed. Parks R. D., vol. 1-2, 1969.
15*. *Боголюбов Н. Н.*, ЖЭТФ, 34, 58 (1958).
О новом методе в теории сверхпроводимости.
16*. *Боголюбов Н. Н.*, *Толмачев В. В.*, *Ширков Д. В.*, Новый метод в теории сверхпроводимости, изд-во АН СССР, 1963.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автофазировка 323, 326
Амплитуда рассеяния 130, 237, 421
Ангармонизм 83—85
Аннигиляция позитронов 193, 327
Антиферромагнетизм 385—391, 410—417
Антиферромагнон 413

Вакансия 207
Взаимодействие ближайших соседей 47, 392, 412
— d — d-обменное 186
— контактное 369
— между электронами 170—197
— обменное 372—375
— s — d-обменное 229, 253
— спин-орбитальное 137—140
— фонон-фононное 85—88
— Фрелиха 421, 436
— электронов с фононами 232, 235—239
Возбуждение одночастичное 189
— в спиновой системе 408, 413
— геликонное 332
— элементарное 193, 429—431, 441
Волны альфвеновские 332
— мимолетные поверхностные 228
— Рэлея и Лява 93
— спиновой плотности 390
— спиновые 30, 182, 391, 404—410
Восприимчивость магнитная 354, 368—371, 390, 416
— — орбитальная 365—367
— обобщенная 291
Время релаксации 246
— — анизотропное 251
— — для теплопроводности 260
V-центр 215
Вязкость 322

Гало заряда 185
Гамильтониан Андерсона 377
— модельный 134
— спиновый 373
— эквивалентный 204—208, 211, 229
Гашение первичное 72
Гелий твердый 88
Гибридизация зон 134, 378, 382
Гипотеза Вигнера 196
Гистерезис 365
Глубина проникновения 438, 452
Группа абелева 34
— железа 145
— точечная 137
— трансляций 34

d-зона 112, 126
Диамагнетизм 365
— Ландау 367
Динамика электронов квазиклассическая 208—210, 353, 362
Диод туннельный 223
Дисперсия 293—299
— аномальная 296
Дифракция нейтронов 54, 69, 71, 235, 259, 410, 417
— неупругая 76, 78, 303
— рентгеновских лучей 54, 69, 70, 239
— электронов 69
— — валентных 97—102
— — малой энергии 72, 228, 313
Длина когерентности 439—442, 452
— свободного пробега 248, 254, 273, 275, 319, 322, 324
— — — векторная 251, 265
— экранирования 180, 196
Долина 211, 261, 286
Домены 365, 388

Закон Блоха — Грюнайзена 257
— Видемана — Франца 265, 267
— Дебая 62, 257
— Дюлонга и Пти 62, 168
— Кюри 371
— Кюри — Вейсса 370
— Ома 244, 262
Затухание ультразвука 322—326, 345—348
Зона Бриллюэна 27
— валентная 139, 142, 147, 163
— запрещенная 141
— примесная 207, 269
— проводимости 142, 163
Зоны резонансные 134—136, 146
— энергетические 100, 143

Излучение черенковское 325
Изолятор 141, 195
Импеданс поверхностный 320, 347
Инвариантность трансляционная 31, 46
Индексы Миллера 25
Инжекция неосновных носителей 225
Интеграл обменный 372, 392, 404
— перекрытия 111, 207
Испускание мягкого рентгеновского излучения 310
— оптическое 189

Катализ поверхностный 227
Квазиимпульс 77, 86, 199, 274, 278
Квазичастицы 192—194, 429—431
Квантование магнитного потока 445, 450, 455
Колебания плазменные 189—192
— — поверхностные 296
— решетки 30, 43—94
— — акустические 50, 234
— — локализованные 92, 306
— — неидеальной 88—94
— — нулевые 82
— — оптические 50, 299—302

Колебания решетки поверхностные 93
— — спектр 238
Конвекция 274
Конденсация Бозе — Эйнштейна 425
Континуум упругий 51, 84
Коэффициент отражения 290
— Пельтье 270, 278
— поглощения 290
Коэффициенты кинетические 262—264
— Клебша — Гордана 128
k — p-метод 140
Край полосы поглощения 308
Кристаллы ионные 150
— квантовые 88
— молекулярные 151, 217

Линейная комбинация атомных функций 112, 200, 207

Магнетосопротивление 281, 283—287, 336
— в сильных полях 336—341
Магнон 78, 408—410, 416
Масса эффективная 165, 206, 212, 250, 261, 286, 317, 328, 369, 408
— — отрицательная 212
Матрица динамическая 89
— плотности 245
Металл 141
— жидкий 178, 238, 259, 283
— компенсированный 341
Металлы благородные 142, 146, 345
— переходные 146, 185, 255
— щелочные 142, 238
Метод Бете — Пайерлса 397
— Боголюбова 426
— Вентцеля — Крамерса — Бриллюэна 220
— Вигнера — Зейтца 116, 154, 170, 194
— кинетический 249, 266, 272, 281
— комбинаторный 393—399
— Корринги, Кона, Ростокера 126—129, 132, 135
— линейных комбинаций атомных орбит 113, 134
— парциальных волн 130, 183, 237, 253
— присоединенных плоских волн 123—126, 133, 135
— сильной связи 109—115, 156, 207, 227
— функций Грина 89, 126—129
— Харрисона 107
— Хартри 88, 170
— Хейне — Абаренкова — Шоу 133
— Эвальда 55, 130
— эффективной массы 206
— ячеек 115—118
Модель Гейзенберга 375, 382
— двухжидкостная Гортера — Казимира 443
— двухзонная 283—287
— жестких зон 156—159
— Изинга 391—393, 400—404
— коллективизированных электронов 375
— локального поля Онзагера 299
— оболочечная 59
— одноэлектронная 95, 170
— почти свободных электронов 102—109
— точечного иона 208
— ферми-жидкости Ландау 194
— ферромагнетизма Вонсовского — Зинера 382
— Эвьена 55
— Эйнштейна 43, 63

Нейтроны тепловые 78

Обмен 95, 153
— косвенный 389
Обращение времени 139, 436
Орбиты электронные 325
— — квантование 348—354, 362
— — открытые 341—345
— — протяженные 344
— — экстремальные 335, 348
Ортогонализованные плоские волны 118—123
Осцилляции магнетоакустические 345—348
— магнитной восприимчивости 354
— плотности заряда 185
— спиновой поляризации 381
— электропроводности 360
Отклик линейный 245, 249, 291
Отношение Лоренца 268
Отражение брэгговское 70, 78, 98, 211, 363
— полное 296

Парамагнетизм Ван-Флека 360
— Паули 369, 376
— спиновый 368—370
Параметр обмена 230
— порядка Гинзбурга — Ландау 443
— экранирования 175, 180, 238
Пары куперовские 421—426, 429, 433, 442
Переход Мотта 195—197, 207
— порядок — беспорядок 393
Переходы междузонные 205, 218, 306—313, 362
— непрямые 225, 308
— фотон-фононные 303—306
Плазмон 191, 302
Плотность состояний 154, 156—159, 166, 250
— — хвост 225
— спектральная колебаний решетки 60, 65—68
— спиновая 79
Поверхность постоянной энергии 108, 211
— Ферми 96, 157, 181, 193, 211, 327—364
— — анизотропная 320
— — жесткая 248
— — многосвязная 321, 342
Поглощение магнетооптическое 360
— многофононное 304
— оптическое 189, 293—299, 303
Подвижность 250, 253, 260—262
— холловская 283
Показатель преломления комплексный 192, 289, 313
Поле акустоэлектрическое 325
— Вейсса 371, 372, 396
Полуметаллы 143, 214
Полупроводник 141, 262
— компенсированный 167, 216, 262
— легированный 166
— многодолинный 261
— n-типа 166
— p-типа 167, 215
— собственный 166
— статистика носителей заряда 164—168
Поляризация спиновая 186
Поляризуемость атомная 294
Поляритон 59, 301, 309
Полярон 302
— малого радиуса 215, 302
Поправка Лоренца 298
Порядок ближний 399
— дальний 399, 402
— — недиагональный 443—446
Постоянная Грюнайзена 85, 273
— Маделунга 55, 58, 152
— Холла 281

Потенциал деформации 239—241, 254, 261, 325
— модельный 131, 132
— экранированный кулоновский 176
Правило Линде 252
— Колера 287
— сумм для сил осцилляторов 188
— — Томаса — Райхе — Куна 295
— — Фриделя 182—186, 229, 253
— Хунда 186, 374
— Юм-Розери 157
Преобразование каноническое 413, 427
Приближение борновское 69, 130, 184, 229, 236
— Брэгга — Вильямса 396, 399, 401
— квазихимическое Гуггенгейма 396
— Томаса — Ферми 174
— хаотических фаз 192
Примесь акцепторная 167
— донорная 167
— изотопная 90, 91
— магнитная 377—385, 436
— экранирование 175—179
Принцип адиабатический 230—233
— микроскопической обратимости 243
— Паули 169, 186, 422
— Франка — Кондона 309
Присоединенные плоские волны 123—126
Проблема многих тел 88, 170
Пробой за счет ударной ионизации 223
— Зинера 205, 218—225, 362
— магнитный 362—364
Проводимость дырочная 213
— прыжковая 262, 283
Прозрачность ультрафиолетовая 192, 295, 316
Проницаемость диэлектрическая 173, 177, 288, 295, 297
— — полупроводника 187—189, 196, 206, 208, 217, 229, 233
Процессы вертикальные 267
— горизонтальные 267
— многофононные 79, 87, 304
— нормальные 75, 79, 256, 274, 279
— переброса 75, 78, 239, 258, 274, 279
Псевдоатомы нейтральные 175—179, 235, 237
Псевдоволновая функция 121, 123
Псевдопотенциал 104, 121, 122
— модельный 129—134, 177
— остовный вклад 238, 259
— экранированный 177, 178, 234
Пьезоэлектрик 325

Работа выхода 225
Радиус боровский 206
— ионный 152
Разность валентностей 252
Распределение Больцмана 162, 166, 175, 370
— Гаусса 57
— Ферми 169, 174
Рассеяние изотопическое 276
— комбинационное 300
— Мандельштама — Бриллюэна 306
— некогерентное 71
— электронов примесями 229, 252
Расширение тепловое 83—85
Резольвента 90
Резонанс 93, 186, 228, 306
— геометрический 346
— диамагнитный 329—336
— магнитный 365, 374
— циклотронный 332, 335
— электронный спиновый 369
— ядерный 369
Решетка Бравэ 15, 17
— гранецентрированная кубическая 27, 28, 116, 146
— обратная 23—29
— простая кубическая 111
— пространственная 15
— пустая 35, 126

Самозахват дырки 215—218
Сверхпроводимость 418—455
— бесщелевая 436
— двухжидкостная модель 443
Сверхпроводник II рода 450—455
— — — вихревые нити 455
Сверхрешетка магнитная 71
Связь водородная 151
— ионная 151
— ковалентная 59, 147, 235
Сдвиг Найта 185, 369, 381
— фазы 183—186, 229, 253
Сегнетоэлектрик 302, 377
Сечение рассеяния дифференциальное 183, 236
— — изолированным атомом 235, 254
Сжимаемость 254
Сила коэрцитивная 365
— Лоренца 210
— осциллятора 188, 295, 300
Силы Ван-дер-Ваальса 151
— обменные 170
Симметрия кристаллов 15, 137—140
— относительно обращения времени 139
Сингулярности Ван Хова 305, 307, 361—367
Скин-слой 317, 333, 348
Скин-эффект 317—321
— аномальный 319, 327
Скорость групповая 65, 198, 234
— дрейфовая 249
— звука 61, 233—235, 254, 273, 323, 421
Соединения интерметаллические 148
Соотношение Лиддена — Сакса — Теллера 301
— Хагена — Рубенса 313, 315
Соотношения дисперсионные 291, 297
— Кельвина 270
— Крамерса — Кронига 292
— Онзагера 245, 270, 287
Сопротивление 252
— минимум 253, 384
— остаточное 253, 384
— решеточное 253—260
Состояние промежуточное 450
— смешанное 454
Состояния виртуальные 135, 136
— делокализованные 179
— локализованные 262
— поверхностные 225—228
— резонансные 135
— электронные 30, 95—140, 201
s — *p*-гибридизация 135
Спираль Корню 336
Сплавы 157, 185, 186
Сродство электронное 150
Статистика Бозе — Эйнштейна 60, 80 84, 408
— носителей заряда 163—168
— Ферми 159—163
Стенки Блоха 365
Сумма решеточная 54—59
— статистическая 393
Сфера Вигнера — Зейтца 61, 97, 116
— — — радиус 97, 116
— Дебая 61, 64
— Ферми 143, 179, 180, 192
— Эвальда 69, 70, 98

Схема повторяющихся зон 67, 107, 211, 239, 259, 341, 363
— приведенных зон 37, 106, 187, 342
— расширенных зон 38, 101, 106
Температура Дебая 62, 81, 83, 254, 268, 421, 425
— Кюри 372, 376, 393, 403
— локальная 244
— Нееля 387, 393
— перехода к сверхпроводимости 238
— Ферми 175
— Эйнштейна 63
Тензор деформации 239, 261
— массы 210—215
Теорема Блоха 30—34
— Борна — Оппенгеймера 230
— Коши 292
— Лиувилля 242
Теория Бардина — Купера — Шриффера 418, 434
— возмущений 98, 171, 366, 422, 424
— Гинзбурга — Ландау 451
— групп 17, 34, 373
— Друде 315
Теплоемкость магнонов 409
— решетки 59—64, 277
— — удельная 403
— электронная 168, 271
Теплопроводность 264—268, 272—277
Термо-э. д. с. 269, 278
— гигантская 271, 385
t-матрица 130
Точки критические 66, 67, 159
Туннелирование 218—225, 363, 446
Тэта-функции преобразование 56

Увлечение фононов 277—279
Уравнение кинетическое (Больцмана) 242—246, 262, 314, 318—329
— — в магнитном поле 280, 329, 336
— Лондонов 436, 444, 452
— Пуассона 172
Уравнения Максвелла 288—290, 318, 437
Уровень акцепторный 215, 230
— атомный 113
— донорный 215, 230
— примесный 189, 204—208, 211, 215
— Ферми 96, 155, 158—163, 186, 193
Уровни Ландау 354
Усиление звука электронами 325
Условие причинности 292
— ферромагнетизма 376, 390
Условия граничные Борна — Кармана 38—42

Фаза парциальной волны 130—132, 135
Фактор атомный 73
— Дебая — Уоллера 79—85, 236
— структурный 73, 177, 236, 254, 258
Ферримагнетизм 388
Ферромагнетизм 370—377
Флуктуации тока 245
Формализм Горькова 445, 448, 452
Формула Бора для фазового интеграла 353
— Борна 301
— Грюнайзена 84
— Дебая — Хюккеля 175, 189
— Клаузиуса — Мосотти 299
— Кубо 245, 247, 283, 318, 333
— Линдемана 83, 255
— Линдхарда 173
— Онзагера 403, 417
— Пиппарда 441, 442, 452
— Рэлея 276
Формула суммирования Пуассона 354
— Чэмберса 318, 442
— Шокли 337
— Эйнштейна 311
Формфактор псевдоатома 238, 241
Фотопроводимость 311
Фотоэффект 311
Функции атомные 110, 195, 199
— Блоха 95, 114, 200, 217
— — количественный расчет 113
— Ваннье 195, 199—204
Функция Гамильтона 209
— Грина 90, 127
— корреляции 79
— — временной 245
— огибающая 204
— псевдоволновая 121
— распределения радиальная 79, 236, 260
F-центр 207, 208, 310

Цепочка линейная 47—51, 401

Частота дебаевская 61
— плазменная 188—191, 313
— — ионов 233, 300
— циклотронная 328
— эйнштейновская 43, 92
Число координационное 148, 394, 397, 401, 403, 404
— Лоренца 268

Ширина линии 298, 307

Щель оптическая 188
— энергетическая 100, 103, 141, 166, 187, 308, 429, 434

Экранирование 173—175, 192, 194, 238
— атомов примеси 175—179, 196
— сингулярность 179—181
Экситоны 215, 309
Электроны блуждающие 377, 409, 410
— валентные 95, 122
— горячие 262
— проводимости 95, 191
— эффективные 319, 334, 347
Электропроводность 240—250, 288
Эмиссия γ-квантов 193
— электронов 228
Энергия ионизации примесного уровня 206
— корреляционная 95, 133, 153, 194, 197, 377
— нулевых колебаний 60, 82, 197, 255, 415
— связи 151—156, 232, 234
— Ферми 96, 154, 155
Эффект де Гааза — ван Альфена 354, 364—367
— Джозефсона 448, 450
— Зеебека 269
— изотопический 425
— Келдыша — Франца 224
— Кона 179—182, 234, 327
— Кондо 253, 385
— маятниковый 72
— Мейсснера 438, 450
— Мессбауэра 82
— Нернста 286
— остаточных лучей 301, 304
— Пельтье 269, 270
— размерный 276

Эффект размерный радиочастотный Гантмахера 347
— Томсона 270
— Фарадея 321
— Холла 280—285, 338
— Шубникова — де Гааза 360
Эффекты границ зоны 158
Эффекты термоэлектрические 268—272

Явления кооперативные 393, 403
Ячейка Вигнера — Зейтца 16—20, 116, 154
— — — объем 26
— элементарная 16, 18

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5
Предисловие автора ко второму изданию 9
Предисловие автора к первому изданию 10

Глава 1. **Периодические структуры** 15

§ 1. Трансляционная симметрия 15
§ 2. Периодические функции 20
§ 3. Свойства обратной решетки 23
§ 4. Теорема Блоха 30
§ 5. Приведение к зоне Бриллюэна 34
§ 6. Граничные условия. Подсчет состояний 38

Глава 2. **Колебания решетки** 43

§ 1. Динамика решетки 43
§ 2. Свойства колебаний решетки 47
§ 3. Решеточные суммы 54
§ 4. Удельная теплоемкость решетки 59
§ 5. Спектральная плотность колебаний решетки 65
§ 6. Дифракция на идеальном кристалле 68
§ 7. Дифракция на кристалле с колеблющейся решеткой 72
§ 8. Фононы 76
§ 9. Фактор Дебая — Уоллера 79
§ 10. Ангармонизм и тепловое расширение 83
§ 11. Фонон-фононное взаимодействие 85
§ 12. Колебания неидеальной решетки 88

Глава 3. **Электронные состояния** 95

§ 1. Свободные электроны 95
§ 2. Дифракция валентных электронов 97
§ 3. Модель почти свободных электронов 102
§ 4. Метод сильной связи 109
§ 5. Метод ячеек 115
§ 6. Ортогонализованные плоские волны 118
§ 7. Присоединенные плоские волны 123
§ 8. Метод функций Грина 126
§ 9. Модельные псевдопотенциалы 129
§ 10. Резонансные зоны 134
§ 11. Симметрия кристаллов и спин-орбитальное взаимодействие 137

Глава 4. **Статические свойства твердых тел** 141

§ 1. Типы твердых тел. Зонная картина 141
§ 2. Типы твердых тел. Картина связей 146

§ 3. Энергия связи 151
§ 4. Модель жестких зон и плотность состояний 156
§ 5. Статистика Ферми для электронов 159
§ 6. Статистика носителей заряда в полупроводнике 163
§ 7. Электронная теплоемкость 168

Глава 5. **Взаимодействие между электронами** 170

§ 1. Формулировка с помощью теории возмущений 170
§ 2. Экранирование статического поля 173
§ 3. Экранированные атомы примеси и нейтральные псевдоатомы 175
§ 4. Сингулярность экранирования. Эффект Кона 179
§ 5. Правило сумм Фриделя 182
§ 6. Диэлектрическая проницаемость полупроводника 187
§ 7. Плазменные колебания 189
§ 8. Квазичастицы и энергия сцепления 192
§ 9. Переход Мотта 195

Глава 6. **Динамика электронов** 198

§ 1. Общие принципы 198
§ 2. Функции Ваннье 199
§ 3. Уравнения движения в представлении Ваннье 202
§ 4. Эквивалентный гамильтониан. Примесные уровни 204
§ 5. Квазиклассическая динамика 208
§ 6. Тензор массы. Электроны и дырки 210
§ 7. Экситоны 215
§ 8. Пробой Зинера. Туннелирование 218
§ 9. Электроны на поверхности 225
§ 10. Рассеяние электронов примесями 229
§ 11. Адиабатический принцип 230
§ 12. Перенормировка скорости звука 233
§ 13. Взаимодействие электронов с фононами 235
§ 14. Потенциалы деформации 239

Глава 7. **Кинетические свойства** 242

§ 1. Кинетическое уравнение 242
§ 2. Электропроводность 246
§ 3. Вычисление времени релаксации 250
§ 4. Примесное рассеяние 252
§ 5. Решеточное сопротивление 253
§ 6. Подвижность носителей 260
§ 7. Кинетические коэффициенты 262
§ 8. Теплопроводность 264
§ 9. Термоэлектрические эффекты 268
§ 10. Теплопроводность решетки 272
§ 11. Увлечение фононов 277
§ 12. Эффект Холла 280
§ 13. Двухзонная модель. Магнетосопротивление 283

Глава 8. **Оптические свойства** 288

§ 1. Макроскопическая теория 288
§ 2. Дисперсия и поглощение 293
§ 3. Оптические колебания в ионных кристаллах 299
§ 4. Фотон-фононные переходы 303
§ 5. Междузонные переходы 306
§ 6. Взаимодействие с электронами проводимости 313
§ 7. Аномальный скин-эффект 317
§ 8. Затухание ультразвука 322

Глава 9. **Поверхность Ферми** 327

§ 1. Сильные магнитные поля 327
§ 2. Диамагнитный и циклотронный резонансы 329
§ 3. Магнетосопротивление в сильных полях 336
§ 4. Открытые орбиты 341
§ 5. Магнетоакустические осцилляции 345
§ 6. Квантование орбит 348
§ 7. Эффект де Гааза — ван Альфена 354
§ 8. Магнетооптическое поглощение 360
§ 9. Магнитный пробой 362

Глава 10. **Магнетизм** 365

§ 1. Орбитальная магнитная восприимчивость 365
§ 2. Спиновый парамагнетизм 368
§ 3. Закон Кюри — Вейсса и ферромагнетизм 370
§ 4. Обменное взаимодействие 372
§ 5. Ферромагнетизм зонных электронов 375
§ 6. Магнитные примеси 377
§ 7. Антиферромагнетизм 385
§ 8. Модель Изинга 391
§ 9. Комбинаторный метод 393
§ 10. Точные решения задачи Изинга 400
§ 11. Спиновые волны 404
§ 12. Основное состояние антиферромагнетика 410

Глава 11. **Сверхпроводимость** 418

§ 1. Притяжение между электронами 418
§ 2. Куперовские пары 421
§ 3. Основное состояние сверхпроводника 426
§ 4. Квазичастицы и энергетическая щель 429
§ 5. Температурная зависимость энергетической щели 432
§ 6. Незатухающие токи 434
§ 7. Уравнение Лондонов 436
§ 8. Длина когерентности 439
§ 9. Недиагональный дальний порядок 443
§ 10. Сверхпроводящие контакты 446
§ 11. Сверхпроводники II рода 450

Литература 455

Предметный указатель 465